This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

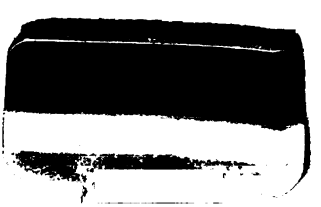
Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

UC-NRLF
$B 103 700

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Class



Über die Preisbewegung chemischer Produkte

unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses neuerer Erfindungen und technischer Fortschritte.

Von

Dr. J. Wilh. Kockerscheidt
Eckamp (Düsseldorf) Rheinprovinz.

Verlag von Gustav Fischer in Jena.
1905.

HD9650
.4
H7

Alle Rechte vorbehalten.

L. C.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung . . . . . 1—8
Einleitende Bemerkungen. Einiges über die Entwicklung der chem. Industrie.

I. Anorganische Produkte.

Schwefelsäure . . . . . 9—16
Geschichtliches. Verbesserung des Fabrikationsprozesses bis zum Ende der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts. Entwicklung der Preisverhältnisse. Cl. Winklers Kontaktverfahren und seine Verbesserungen. Lage der Schwefelsäureindustrie. Deutsche Produktion der letzten Jahrzehnte.

Soda . . . . . 17—24
Geschichtliches. Natürliches Vorkommen. Preisverhältnisse der Leblanc-Soda. Einfluß des neuen Solvay-Verfahrens. Elektrolytische Soda. Einfluß der Nebenprodukte beim Leblanc-Prozeß. Aussichten der verschiedenen Prozesse. Übersicht.

Pottasche . . . . . 24—27
Geschichtliches. Die früheren Fabrikationsmethoden. Entwicklung der modernen Preis- und Produktionsverhältnisse a) Schlempekohlenpottasche. b) Fabrikation analog dem Leblanc-Prozeß. c) Die Staßfurter-Industrie. d) Pottasche aus Wollwaschwässern. e) Engel-Prechtsches Verfahren. f) Elektrolytische Pottasche.

Ätzende Alkalien . . . . . 27—31
Verwendung. Produktionsverhältnisse. Englischer und deutscher Wettbewerb. Heutige Lage der Industrie. a) Ätznatron nach dem Leblanc-Prozeß. Solvays Konkurrenz. b) Ätzkali aus Pottasche. Verbesserungen der Greenbank-Cy. Einfluß auf die Preise. c) Elektrolyse der Alkalichloride. Prinzip und Anwendung. Einfluß auf die Preise.

Chlor und bleichende Chlorprodukte . . . . . 31—37
Anwendung. Chlorkalk, Bleichflüssigkeiten, Kunstbleichereien. Geschichtliches. Fabrikation des Chlorkalks. Preise bis 1870. Weldons Verfahren. Hurter und Deacons Verfahren. Alkalikonvention. Staßfurter Chlorfabrikation. Elektrolytischer Chlorkalk. Flüssiges Chlor. Einfluß des elektrolytischen Bleichverfahrens.

Chlorate . . . . . 37—38
Anwendung, Fabrikation, Preise bis 1870. Einfluß der Darstellung mittelst Deacon Chlar. Krise in der Leblanc-Industrie. Elektrolyse.

Seite

Salzsäure . . . . . 38—39
Ältere englische Verhältnisse. Alkaliakte 1863. Zunahme des Verbrauchs durch Entstehen neuer Industriezweige. Salzsäure aus Endlaugen. Rückgang der Produktion der Leblanc-Sodaindustrie. Etwaige neue Verfahren.

Brom . . . . . 40—41
Vorkommen und Verwendung. Preise des Tangaschenbroms. Straßfurter Brom und sein Einfluß auf die Preise. Amerikanisches Brom. Elektrolytisches Brom.

Jod . . . . . 41—42
Die Ausnahmestellung des Jodes. Jod aus Tangasche. Jod aus Salpeter-Mutterlaugen. Japans Einfluß.

Phosphor . . . . . 43—45
Anwendung. Die Zündmittel. Fabrikation und Preise bis 1890. Elektrochemisch fabrizierter Phosphor. Japanische Konkurrenz. Heutige Preise. Aussichten der Iudustrie.

Salpeter, Salpetersäure, Ammoniak und die Stickstofffrage . . . 45—57
1) Plantagensalpeter. Geschichtliches, Fabrikation, Export. 2) Chilesalpeter. Vorkommen. Export. Konvertverfahren. Salpeterpreise. Nobels Dynamit. Salpetersäurepreise. Verbrauch an Salpeter in Deutschland. 3) Ammoniak. Heutige Verwendung. Vorkommen und Gewinnung. Preise und Verwendung in den sechziger bis achziger Jahren. Einfluß der Einführuug des elektrischen Lichtes. Gewinnung von Ammoniak in den Kokereien und der Einfluß auf die Preise. Einfluß der Salpaterpreise. 4) Stickstofffrage. Salpeter und Ammoniak als stickstoffhaltige Düngemittel. Ihr Wertverhältnis. Etwaige Erschöpfung der Salpeterlager. Neues Auslaugungsverfahren. Neue Funde. Möglichkeit der Erhöhung der Ammoniakausbeute: a) in den Kokereien; b) in Folge ausgedehnterer Ausdehnung der Gaskraftmaschinen in den Städten. Leguminosen-Symbiose. Nitragin und Alinit. Versuche über künstliche Stickstoffgewinnung (Priestley, Bunsen, Solvay, Mond). Franks Arbeiten (Kalkstickstoff). Ostwalds Kontaktsalpeter. Etwaige Konkurrenz des Kalkstickstoffs. Übersicht über die bisherigen Quellen. Kalkstickstoff als zukünftiger Preisregulator. Theorie v. Bunges.

II. Organische Produkte.

Teer und Teerkohlenwasserstoffe . . . . . 58—62
Stellung des Teers früher und heute. Verwendung. Teeröle. Erste Anwendung des Leuchtgases. Einfluß der Farbenindustrie auf die Teerpreise. Elektrisches Licht. Kokereiteer. Auerlicht. Wassergasbeleuchtung. Einfluß der Einführung der Kokereiteerwäsche auf die Preise der Teeröle. Benzol, Anthrazen, Naphtalin. Produktionszahlen für Teer und Benzol. Benzol aus Petroleum.

Farbstoffe . . . . . 62—82
Gefärbte Körper und Farbstoffe. 1) Sogen. Anilinfarben. Runges Rosolsäure. Perkins Mauvein. Fuchsin (Gestehungskosten, Preise etc.). Anilinschwarzfärberei, Eosin, Azofarben etc. Sinken der Preise der organischen Farben. Ursachen hierfür. Heutige Preise. 2) Alizarinfarben. Alizarin aus Krapp. Geschichte des Krapp. Geschichte des künstlichen Alizarins. Isolierung einheitlichen Alizarins aus der Krappwurzel. Graebe und

Seite

Liebermanns Synthese. Wissenschaftliche Seite, technische Ausarbeitung. Preise und Produktion. Wert des künstlichen Produktes für den Färber. Heutige Preise. Verschwinden des Krappbaues. Sonstige Alizarinfarben. 3) Indigo. Anwendung. Geschichte. Handelsindigo (Preise und Ernte). Künstlicher Indigo und seine Geschichte. Heumanns Synthese. Einfluß des Kunstproduktes auf die Preise. Vorteile des Kunstproduktes für die Färber. Wachsende Produktion an künstlichem Indigo. Rückgang des Anbaues des natürlichen Indigo. Sandmeyers Synthese. 4) Natürliche organische Farben. Die hauptsächlichen natürlichen Farben. Rot (Purpur, Rotholz, Cochenille). Blauholz. Gelb. Deutscher Import.

Ätherische Öle und Riechstoffe . . . . . 82—88

Geschichtliches. Die verschiedenen Methoden der Gewinnung natürlicher Produkte. Wissenschaftliche und techniche Fortschritte. Mentol etc. Jonon etc. Künstliche Öle. Rosenöl und seine Preise. Aussichten der Industrie. Deutsche Produktions- und Handelsverhältnisse.

Pharmazeutische Präparate . . . . . 88—99

Geschichtliches. Wissenschaftliche Erforschung der physiologischen Wirkung. Resultate fortgeschrittener Erkenntnis. 1) Antipyretica. Chinin; (Produktion, Preise, Fortschritte der Kultur des Chinins). Studium des Chinolins, Thallin, Kairin. Knorrs Antipyrin. Anilin und Antifebrin. Phenacetin. Stellung der Surrogate zum Chinin. 2) Schlafmittel. Opium mit dem Morphin. Produktionsverhältnisse. Opiumkonsum im Orient. Einfluß der Getreidepreise auf die Produktion. Steigerung des Bedarfs durch Kodein. Preise des Morphins. Liebreichs Kohlehydrat. Sulfonat etc. Theorie über Schlafmittel. Veronal. Ziel auf dem Gebiete der Schlafmittel. 3) Jodoform. Eigenschaften, Darstellung. Stellung seiner Preise zum Jod. Surrogote. Aussichten für neue Jodoformsurrogate.

Ergebnisse und Schlußbetrachtungen . . . . . 100—114

Übersicht über die verschiedenen Produkte. Übereinstimmung mit Lindsays Auffassung. Bisheriger Einfluß der Konventionen in der chemischan Industrie. Gewinne und Dividenden in der chemischen Industrie. Heutige Lage der verschiedenen Zweige. Trust der Farbenfabriken. Neue Probleme der technischen Chemie. Spekulative Auffassung der zunehmenden Industrialisierung.

Preistabellen . . . . . 115—125

Literaturangaben 126

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Einleitung.

Im Jahre 1901 ging aus dem Staatswissenschaftlichen Seminar der Universität Halle eine Dissertation von Karl Grauer hervor, welche „Die Preisbewegung der Chemikalien seit dem Jahre 1861“ (als Sonderabdruck der Ahrensschen Sammlung chem. techn. Vorträge, Verlag von Ferd. Enke in Stuttgart, erschienen) zum Gegenstande hat.

Der Verfasser führt aus, daß es keineswegs der Mangel an Literatur über die Preisverhältnisse wirtschaftlicher Güter im allgemeinen gewesen sei, die ihn zu seiner Untersuchung veranlaßt habe. Über diesen Gegenstand sei, im Gegenteil, schon sehr viel geschrieben worden. Er will seine Arbeit vielmehr im Sinne Lindsays: „Die Preisbewegung der Edelmetalle seit 1850, verglichen mit der der andern Metalle unter besonderer Berücksichtigung der Produktions- und Konsumtionsverhältnisse“ (Verlag Gustav Fischer, Jena 1893) verstanden wissen.

Lindsay hält Spezialuntersuchungen über einzelne Warengruppen für zweckmäßiger als ganz allgemeine Zusammenstellungen nach Art des sogen. „Index Number-Systems“.

1896 folgt dann Wilhelm Schulze mit „Die Produktion und Preisentwicklung der Rohprodukte der Textilindustrie seit 1850“ (Verlag Gustav Fischer, Jena) ebenfalls im Lindsayschen Sinne vorgehend.

Grauer gibt in der Hauptsache bei einer Reihe von Chemikalien eine historische Zusammenstellung der verschiedenen Faktoren, welche nach seiner Meinung an der Preisbestimmung, nacheinander oder zusammen eingreifend, mitgewirkt haben, ohne daß er dabei Hauptsächliches vor Minderwertigem schärfer übersichtlich hervortreten läßt.

Zweckmäßiger wäre es gewesen, die Preisentwicklung von dem Gesichtspunkte der techn. Fortschritte und Erfindungen aus aufzurollen. Daß dies das Ziel einer Untersuchung über Chemikalienpreisbildung sein müßte, gibt Grauer zu (Einleitung S. 2), bezweifelt aber die Möglichkeit der Ausführung für den Nichtfachmann

1. infolge der großen Reserve, die sich die chemischen Fabriken betr. Mitteilung von Betriebsresultaten auferlegen und
2. infolge der gleichzeitigen Einwirkung mehr handelstechnischer Umstände.

Dem ist folgendes zu entgegnen.

Bei einer Untersuchung, welche die Preisentwicklung chemischer Produkte unter dem Einflusse der Erfindungen volkswirtschaftlich behandeln will, kann es nicht darauf ankommen, Betriebserfahrungen einzelner Firmen mit Patenten und Verbesserungen auszuforschen, im günstigsten Falle müßte dies eine Anhäufung von Ballast geben, welche die Übersichtlichkeit beseitigen würde und die nur für den Spezialisten von Wert wäre. Für uns handelt es sich nur darum, die wichtigsten Tatsachen herauszuschälen, die für die Entwicklung des einzelnen Prozesses von Bedeutung waren. Daß dies aber bei den Eintagsfliegen der Patente durchgehend der Fall wäre, läßt sich nicht behaupten. Sie sind im allemeinen nur kleine Bausteine eines großen Baues und nur einer periodenweisen Berücksichtigung wert.

Grauer räumt auch den Konventionen, indem er sie als gleichberechtigten Faktor behandelt, eine zu weitgehende Bedeutung ein. Bei einem Wirtschaftszweige, der, wie die chemische Industrie, noch heute stark im Flusse begriffen ist, müssen dieselben im allgemeinen für die Preisentwicklung von untergeordneter Bedeutung bleiben, da stets eingreifende Neuerungen imstande sind, Preisfestsetzungen zu unterbieten und so die Koalition zu stören. Wenn z. B. Schwefelsäure im Anfang des 19. Jahrhunderts über 100 M. per 100 kg kostet, heute aber stellenweise nur wenig über 3 M., so ist doch wohl anzunehmen, daß vor allem hervorragende technische Umwälzungen solche Veränderungen veranlaßt haben, es sei denn, daß man annähme, die Kaufkraft der betr. Geldsumme sei so gestiegen, daß man heute das Vielfache der früheren Quantität damit bezahlen könnte.

Seit den 70er Jahren besonders hat sich ja ein Sinken des allgemeinen Preisniveaus im Engros-Verkehr — nicht etwa nur

mit chemischen Produkten — konstatieren lassen, für welches man die Hauptursache beim angeblich steigenden Goldwerte suchen wollte. Da nun gerade seit diesen Jahren der Bedarf an Gold infolge Einführung der Goldwährung seitens verschiedener Länder stark gewachsen ist, so hatte diese Theorie auf den ersten Blick viel für sich. Was aber speziell Preisreduktionen chemischer Waren angeht, so werden wir im Verlaufe der Untersuchung sehen, daß die Einführung der vielen durchgreifenden Fabrikationsverbesserungen ein Sinken genügend motiviert*).

Als Einteilung des Stoffes haben wir die in der chemischen Technologie meist übliche beibehalten: Von den anorganischen Halbfabrikaten zu den komplizierteren Produkten der organischen Chemie. Wir konnten im Rahmen einer solchen immerhin beschränkten Untersuchung nur die wichtigeren Einzelfabrikate und Gruppen berücksichtigen.

Was die Literatur betrifft, so haben wir in der Hauptsache die Handelsberichte der Firma Gehe & Co., A.-G. in Dresden benutzt, mit Ausnahme des Kapitels der ätherischen Öle und Riechstoffe, für welches uns die Spezialberichte der Firma Schimmel & Cie. in Miltitz bei Leipzig zur Verfügung standen. Beides sind dies Veröffentlichungen, die, mit hoher chemischer und kaufmännischer Fachkenntnis geschrieben, von der wissenschaftlichen Welt seit Jahrzehnten, ihrer Zuverlässigkeit wegen anerkannt und geschätzt werden. Was sonst an Quellen benutzt wurde, ist entweder in besonderen Fußnoten angegeben, oder falls dies, weil fortlaufend darauf Bezug genommen werden mußte, nicht angängig war, am Schlusse zusammengestellt. Es möge indessen nicht verschwiegen werden, daß, falls es uns möglich war, das Eine oder Andere zu bringen, was für den Fachmann von Interesse wäre, dies sich vor allem dadurch ermöglichen ließ, daß wir Grauers fleißige Arbeit mit als Basis benutzen konnten.

Vorliegende Arbeit habe ich auf Veranlassung des Herrn Geh. Regierungsrat Professor Dr. Conrad in Angriff genommen und teilweise im Staatswissenschaftlichen Seminar der Universität Halle-Wittenberg ausgeführt, dann aber in Basel unter Benutzung der Hilfsmittel des Staatswissenschaftlichen Seminars der Universität und des Internationalen Arbeitsamtes vollendet. Gern erfülle ich an dieser Stelle die angenehme Pflicht, den Herren

*) Vgl. auch Conrad, Grdr. z. Stud. d. pol. Oekon., I, 3. Aufl., p. 82—83.

Geh. Rat Conrad in Halle, sowie Proff. Kozak, Bauer und Kreis in Basel meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die meiner Arbeit nach allen Richtungen hin gewordene Unterstützung.

Ferner bin ich den Herren Prof. Dr. Graebe in Genf und Privatdozent Dr. Ernst Erdmann in Halle, Privatdozent Dr. Ullmann in Genf und allen den Fachmännern sehr verbunden, welche mir inbezug auf chemisch-technische Punkte jederzeit bereitwilligst Auskunft erteilt haben.

Außerdem habe ich an dieser Stelle den Firmen Gehe & Co. in Dresden und Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig dafür zu danken, daß sie mir ihre Berichte, selbst die der frühesten Jahrgänge, die nur noch in einem Exemplare vorhanden sind, zur Verfügung gestellt haben.

Zur besseren Einführung ist es vielleicht angebracht, wenn wir in ganz kurzen Zügen das Bemerkenswertere, was zur Entwicklung unserer heutigen chemischen Industrie geführt hat, hauptsächlich unter Berücksichtigung der deutschen Verhältnisse zusammenstellen.

Zu einer Zeit, da der Mineralreichtum anderer Länder noch wenig erforscht war, besaß Deutschland schon eine gut ausgebildete metallurgische Tätigkeit, wenn dieselbe auch nach heutigen Begriffen sehr bescheiden war. Man denke nur an den mitteldeutschen Bergbau mit seinem Hüttenbetrieb: Mansfeld, Sachsen. Dort stellte man damals als Nebenprodukte allerlei schwefelsaure Salze, Metallaschen, Kobalt- und Arsenpräparate her. Die Anfänge eines chemischen Gewerbes haben hier ihren Ausgang genommen. Jene Präparate wurden den in Deutschland lebenden zahlreichen einheimischen und ausländischen Alchimisten zur Verfügung gestellt, welche dieselben in ihren Laboratorien einer weiteren Verarbeitung unterzogen. Die Erzeugnisse alchimistischer Werkstätten fanden ihren Absatz in der Glasindustrie, der Färberei und Medizin. Man kann wohl annehmen, daß sich die meisten dieser Gelehrten nur in ihren Mußestunden mit der Goldmacherkunst beschäftigten. Ihr Einkommen werden sie wohl in der Hauptsache aus dem Verkauf jener gewerblichen und pharmazeutischen Präparate bezogen haben. Das Zeitalter der Alchimisten ist also das embryonale Studium der chemischen Industrie.

Die Entwicklung der zweiten Periode stützt sich auf die Erstarkung des Apothekerstandes. Die Ärzte stellten ursprünglich ihre Medikamente selbst her, aber in dem Maße, wie sich die Apotheker zünftig organisierten, ging diese Arbeit auf diese über. Dadurch, daß die Ärzte daran festhielten, ihre Rezepte lateinisch zu schreiben, waren die Pharmazeuten genötigt, sich mit dem Studium dieser Sprache zu befassen, was im Mittelalter und auch noch in späteren Jahrhunderten gleichbedeutend mit der Erwerbung einer höheren Bildung war. In dieser Periode fabrizieren die Apotheker die Arzneien meist aus ihren selbst gezogenen Medizinpflanzen; damals entstehen in England und Frankreich auch die ersten kleinen Schwefelsäure- und Sodafabriken.

Französische Apotheker, waren die ersten, welche die Laboratorien in kleine Fabriken umwandelten und für Engros-Bedarf arbeiteten. Hand in Hand hiermit ging ein steigender Verbrauch an Rohmaterialien, der teils aus der jungen Soda- und Schwefelsäureindustrie gedeckt wurde und zu deren wachsender Rentabilität nicht unwesentlich beitrug. Dann fängt die Entwicklung der Baumwollindustrie an bedeutungsvoll zu werden; sie veranlaßt einen größeren Seifenkonsum, damit aber stärkeren Sodaverbrauch. Hierzu kommt in Deutschland und England die Einrichtung analytischer Laboratorien zur Kontrolle des Bergwerk- und Hüttenbetriebes. Die gut fundierte englische Säure- und Alkaliindustrie läßt lange Zeit in Deutschland den gleichen Industriezweig zu keiner rechten Entwicklung kommen. England produzierte über den Inlandbedarf hinaus, seine Produktionsverhältnisse waren dabei so günstig, daß englische Erzeugnisse in Deutschland billiger angeboten wurden, als man sie hier hätte fabrizieren können. Die Engländer hatten sich der sizilianischen Schwefelproduktion zu bemächtigen gewußt und die von ihnen verarbeiteten spanischen Erze erwiesen sich gehaltreicher als die deutschen Kiese.

Die Sodaindustrie war in beiden Ländern zu jener Zeit auf das Siedesalz angewiesen und hier waren es die billigen Brennmaterialien, die zu Gunsten der englischen Iudustrie sprachen.

Es mag uns hier gestattet sein, auf die Entwicklung der chemischen Wissenschaft, deren Verhältnisse sich inzwischen sehr verschoben hatten, einen Blick zu werfen.

Hatte zuerst die französische Nation die hervorragendsten Vertreter aufzuweisen gehabt, so schien sich dies immer mehr

auszugleichen, in dem die Engländer einen Mann wie Davy, die Schweden Berzelius zu ihren Lehrern zählen durften.

Dann eröffnete 1827 Liebig das erste Unterrichtslaboratorium für Chemie an der Universität Gießen.

In Deutschland begann damit die systematische Erziehung der jungen Chemiker, welche, da sie natarlich nicht alle im Hochschullehrberuf Verwendung finden konnten, sich der Technik zuwandten. So gesellten sich zu den Apothekern die nach Liebigscher Methode ausgebildeten Chemiker.

Nach und nach gelingt es, das umfangreiche Lehrgebäude der Chemie weiter auszubauen. Nachdem man das Mineralreich eingehend durchforscht hatte, stellte Wöhler 1828 im Harnstoff den ersten organischen Körper künstlich her. Hieran schließt sich die Erforschung der Kohlenstoffverbindungen an, die zu einem gewissen Abschluß im Jahre 1865 geführt wird, als Kekulé seine fundamentale Benzoltheorie aufstellt.

Diese wissenschaftlichen Fortschritte sind als das theoretische Rüstzeug zu betrachten, mit dem die Chemiker ihre nachherigen Erfolge erzielen konnten.

Das Rätsel des Teers, um mit O. N. Witt zu reden, hatte die Chemiker schon lange beschäftigt. 1834 hatte bereits Runge die Bildung von Farbstoffen aus Teerbestandteilen beobachtet, da die Chemie damals aber noch nicht weit genug entwickelt war, so konnte er hieran keine praktischen Folgerungen knüpfen. 1856 stellt Perkin im Mauveïn die erste Teerfarbe dar, im selben Jahre Nathanson das wichtige Anilinrot.

Dies bedeutet den Anfang der Teerfarbenindustrie, die in England und Frankreich entstand und seit ihrem ersten Aufkeimen, vor nunmehr 50 Jahren, sich immer weiter und glänzender entwickelt hat.

Speziell in Deutschland konnte man sich nur langsam entschließen, das Kapital in den Dienst dieses Industriezweiges zu stellen, trotzdem in einer gut entwickelten Präparatenindustrie die technische Basis hierfür teilweise vorhanden war.

Es mangelte vor allem an Teer, wie ja auch heute die deutsche Farbenindustrie noch immer einen großen Teil ihres Bedarfs an Teerölen aus England bezieht.

Wenn sich dann später die Industrie organischer Farben mehr und mehr in Deutschland ansiedelte, so dürfte das in der Hauptsache folgende Gründe haben:

1. das deutsche Chemikermaterial war dank Liebigs System dem ausländischen weit überlegen,

2. bis zum Jahr 1877 gab es in Deutschland im Gegensatz zu England und Frankreich kein einheitliches Patentgesetz. Deutsche Fabrikanten benutzten engliche und französische patentierte Verfahren (wie heute die Schweiz deutsche Patente), da sie keine Lizenzen zu zahlen hatten, konnten sie billiger produzieren.

3. Gräbe und Liebermanns Entdeckung des Alizarins fand in Deutschland statt (1868). Im Auslande war die Synthese patentiert, konnte also nicht in dem Maße ausgebeutet werden, wie in Deutschland wo sich alles auf den neuen Industriezweig stürzte. Nach wenigen Jahren, als Alizarin nicht mehr rentabel war, sah man sich dann genötigt, neue Stoffe in die Fabrikationslisten aufzunehmen um den Umsatz aufrecht zu erhalten.

4. Dazu kam, daß die französische Regierung ihre eigene junge Farbenindustrie nicht genug stützte, sie fürchtete den Ruin ihres blühenden Krappbaues. So war sie z. B. der Farbenindustrie in der Frage der Verwendung von Alkohol nicht genug entgegenkommend. Die ersten organischen Farben kamen spritlöslich in den Handel, während die deutsche Regierung bereits damals steuerfreien Alkohol, der mit unschädlichen Stoffen denaturiert war, den Farbenfabriken abließ, verlangte die französische Regierung hohe Besteuerung, Die Alizarinfabrikation speziell erschwerte man außerdem indirekt, indem man Prämien auf Krapp gab.

Ähnlich schlimm verfuhr England, noch schlimmer Rußland.

Die Schwefelsäure-Industrie hatte sich in Deutschland inzwischen aus eigener Kraft mächtig entwickelt, die Alkali- und Sodafabrikation wurde in der Folgezeit durch die aufblühende Farbenindustrie unterstützt, indem ein großer Bedarf für Soda, Ätznatron, Salzsäure entstand.

Mit der späteren Einführung des Solvayschen Verfahrens verlegt sich der Schwerpunkt der Sodaindustrie mehr und mehr auf die ehemaligen Nebenprodukte, die zu Hauptprodukten werden. Am schlimmsten ist England daran, das seine Leblanc-Industrie nicht so ohne weiteres außer Aktion setzen konnte, infolgedessen von seiner Monopolstellung als Alkaliproduktionsland immer weiter abgedrängt wird und Gefahr läuft, immer mehr ins Hintertreffen zu gelangen.

In Deutschland ist die chemische Industrie heute zu solcher Blüte gelangt, daß sie, einheitlich betrachtet, weitaus den ersten Platz in der Welt einnimmt, wenn sie auch in manchen Zweigen z. B. der Alkaliindustrie hinter der englischen zurücksteht.

Die Höhe ihrer Produktionsziffern steht an dritter Stelle, größere Werte erzeugen die Industrie der Metalle und die Textilindustrie.

Ermittlungen des Reichsamtes des Innern zufolge hatte die deutsche chemische Produktion.

				1900	einen Gesamtwert von ca.	970 000 000	M.
der	Export	belief	sich	1897	auf	321 000 000	„
„	„	„	„	1899	„	377 000 000	„
„	„	„	„	1901	„	408 000 000	„

I. Anorganische Produkte.

Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure ist eines der wichtigsten Hilfsprodukte für chemische Industrien. Die Leblanc-Soda, das Sulfat, Tonerdesulfat, Salpetersäure, die organischen Farbstoffe, die Sprengstoffe, die Mineralöle, vor allem Kunstdünger (Superphosphat, Ammoniumsulfat) sind auf die Schwefelsäure angewiesen. Die größten Mengen Schwefelsäure kommen gar nicht in den Handel, sondern werden in jenen Industrien selbst erzeugt und weiter verarbeitet.

Die Schwefelsäure war bereits im achten Jahrhundert, vielleicht schon im Altertume bekannt. Der Araber Geber von der Akademie Cordova spricht von einem „Spiritus" mit auflösender Kraft, der sich aus Alaun durch Hitze austreiben lasse*). Von den Alchimisten wurde sie durch Glühen von Alaun oder Eisenvitriol später durch Verbrennen von Schwefel mit Salpeter gewonnen. In den folgenden Jahrhunderten ging letztere Operation verloren, bis sie 1666 von Nic. Le Fèvre und Nic. Lémery in Paris wieder eingeführt wurde. Daraus entsteht eine Art fabrikmäßiger Darstellung, ein Quacksalber namens Ward errichtete um 1740 in Richmond bei London die erste Schwefelsäurefabrik. Man arbeitete anfangs in Glasballons (bis 300 l Kapazität) und konzentrierte in Glasretorten. Vor Ward kostete Schwefelsäure ungefähr 90 Mk. pro kg und trotz seiner Umständlichkeit reduzierte jenes Verfahren den Preis auf ca. 2 sh. pro Pfund (453 gr). Die nächste wichtige Errungenschaft war, daß man 1746 in Birmingham die erste kleine Bleikammer baute. Man fabrizierte in dieser Fabrik die Schwefelsäure hauptsächlich zum Bleichen schottischer Lein-

*) Lunge, Handbuch der Sodaindustrie, I; E. von Meyer, Geschichte der Chemie.

wand. 1793 erkannten Clément und Désormes die Wichtigkeit der Luftzufuhr, wodurch bei dem Prozesse wesentlich an Salpeter (Oxydation) gespart wurde. 1797 gab es in Glasgow nach Mitteilungen in den „Report on the Alkali and Bleaching, Powder, manufacture of the Glasgow district", p. 8 schon sechs bis acht Fabriken; die Gestehungskosten der Säure betrugen damals ca. 640 Mk. pro 1000 kg, der Verkaufspreis 1080 Mk. pro 1000 kg. Eine Fabrik in Radcliffe bei Manchester arbeitete 1793 schon mit sechs großen Kammern. Die Selbstkosten für ihre Säure betrugen gar bloß 430 Mk. per Tonne.

In Deutschland wurde eine der ersten Bleikammern in Pothschappel bei Dresden gebaut. Gegen 1810 war das System der ununterbrochenen Schwefelverbrennung unter Zufuhr von Luft, Salpetersäure und Wasserdampf in seinen Grundzügen fertig. 1827 kam der Gay-Lussacturm hinzu, 1859 der Gloverturm, dadurch war es möglich, den Verbrauch an Salpeter auf ein Minimum zu beschränken, da fast alle teueren Stickstoffverbindungen durch diese Einrichtungen wieder gewonnen wurden. Bis 1830 benutzte man ausschließlich Schwefel als Rohmaterial, obwohl bereits 1818 ein Mr. Hill in Deptford (siehe Lunge a. a. O.) ein Patent auf die Verwendung von Pyriten (Schwefelkies) genommen hatte. Um 1830 arbeitete eine Fabrik in Österreich mit Schwefelkiesen. Die Hauptursache, daß man sich in den folgenden Jahren auch seitens anderer Firmen mehr und mehr den Pyriten zuwandte, war die übertriebene Steigerung der sizilianischen Schwefelpreise auf Grund eines Monopols durch eine französische Firma. Ende der 30er Jahre begann man dann allgemeiner sich der Verarbeitung der Pyrite zuzuwenden, in denen sich das Kiloprozent Schwefel billiger einstellte als bei der Benutzung sizilianischen Rohschwefels. In Deutschland war es die Ockerhütte bei Goslar, die zuerst Pyrite abröstete. Unter diesen Verhältnissen sinken die Preise der Schwefelsäure immer mehr. An einigen Stellen kommt es schon dahin, daß man Schwefelsäure als ein Nebenprodukt ansieht, das ohne Rücksicht auf die Rentabilität — nur damit die entweichenden So_2-Gase (Schwefeldioxyd) keinen Schaden an der Vegetation anrichten — verarbeitet werden muß. Die Röstöfen, die anfangs recht unrationell arbeiteten, werden immer mehr vervollkommnet.

In einem gewissen Stadium der industriellen Entwicklung eines Landes kann man die Produktion desselben an Schwefel-

säure, diesem Hilfsprodukt, das sich bei den verhältnismäßig geringen Preisen nur in den Grenzbezirken zum Export eignet, als einen Maßstab für den augenblicklichen Stand der chemischen Industrie ansehen. So produzierte man in England 1867: 187 500 t, 1872: 375 000 t. Vor allen Dingen war es die Leblanc-Sodaindustrie, die bis dahin das Fundament der Schwelelsäurefabrikation bildete. Mit jener war diese groß geworden und nur in den Ländern, wo eine große Alkali-Industrie vorhanden war, konnte man von einer Schwefelsäure-Großindustrie um die Mitte des vorigen Jahrhunderts und noch gegen Ende der siebziger Jahre sprechen, und das war eben vor allen Dingen in England der Fall. Ganz Europa produzierte an Schwefelsäure 1878 eine Million Tonnen, davon England 600 000, Frankreich 200 000, Deutschland 112 000, Österreich-Ungarn 45 000; im Jahre 1898 aber stellte Deutschland 846 000 t her (davon 67,5 Proz. aus spanisch-portugiesischen Kiesen, 16,2 Proz. aus Zinkblende).

Die Entwicklung dieser Verhältnisse in Deutschland war nun seit den siebziger Jahren etwa die folgende: Nachdem die Durchschnittspreise für englische Säure (gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure des Handels) 1861—1865 ca. 25 M. pro 100 kg. betragen hatten, waren sie im Jahr 1870—1872 auf ca. 22 M. zurückgegangen. Nach Lunge stellten sich damals die Kosten für Material, Löhne etc. in verschiedenen Fällen für 100 kg. Schwefelsäure

1. aus norwegischem und westfälischem Stückkies 4,4 M.,
2. kupferhaltigem norwegischem Pyrit 3,6 M.,
3. 1876 aus kupferhaltigen spanischen Kiesen 2,37 M.

Dazu kommen noch die Kosten der Konzentration sowie Verzinsung und Amortisation. Bei derartigen Preisen warf die Fabrikation großen Nutzen ab, und infolge der starken Nachfrage, die zum großen Teile durch die immer mehr aufblühende Farbenindustrie bedingt war, konnten manche Fabriken nicht allen Anforderungen gerecht werden, zahlreiche neue Fabriken entstanden, sodaß im Jahre 1877 der Preis bereits auf 8 M. an einzelnen Stellen, gegen 15—16 M. als mitleren Weltmarktpreis, gesunken ist. Obwohl der Bedarf an Schwefelsäure dauernd steigt, ist ein stetiges Sinken der Preise zu konstatieren, ja, es läßt sich sogar verfolgen, das ein vorübergehendes Anziehen auf die Dauer eher schädigend wirkt, indem eine Anzahl neuer Fabriken dieses Ar-

tikels, dessen Rohmaterial in unbeschränktem Maße vorhanden ist, entsteht, wodurch die Preise gedrückt und beim Sinken der Preise der Konkurrenzkampf verstärkt wird.

War in England die Leblanc-Industrie und in Deutschland mangels einer solchen die Farbindustrie die Hauptkonsumentin, so beginnt jetzt ein neuer Faktor bedeutsam mitzusprechen. Das Solvaysche Amoniaksodaverfahren wird durchgeführt und gewinnt immer mehr an Terrain. In fast demselben Maße wie dieses sich ausdehnt, muß die Leblanc-Sodaindustrie sich einschränken. Infolgedessen werden besonders in England gewaltige Mengen Schwefelsäure frei, die außerordentlich auf die Preise drücken. Die dadurch in der Schwefelsäure-Industrie entstehende Krise wird nun etwas abgeschwächt durch die zunehmende Produktion an Superphosphaten, was besonders in England, wo keine entsprechende Farbenindustrie blüht, der Schwefelsäureindustrie zur Rettung wird. Der Bedarf an Schwefelsäure seitens der Düngerfabriken betrug z. B. 1882 in Deutschland 125 000 Tonnen, also ca. die Hälfte der Gesamtproduktion (siehe Tabelle), ähnlich groß war die Konsumtion in England. Zu erwähnen ist hier der Verordnungen, nach denen es nötig ist, die bei Hüttenprozessen entstehenden Schwefeldioxydgase zu verdichten und in Schwefelsäure überzuführen ohne Rücksicht auf die Rentabilität.

SO_2 hat sich nämlich als eines der schärfsten Gifte für alles pflanzliche Leben erwiesen und entspricht in seinen Wirkungen etwa dem Cyangase beim tierischen Organismus. Diese Maßnahmen übten auf die technische Durcharbeitung des Bleikammerverfahrens einen sehr günstigen Einfluß. Man sah sich u. a. gezwungen, die Verbrennungsöfen sehr zu verbessern um möglichst wenig Gase entweichen zu lassen und dabei doch eine gewisse Rentabilität zu erzielen. Es läßt sich dies am besten mit der Rohmaterialbesteuerung und ihrer guter Einwirkung auf die Verbesserung der Fabrikationsmethoden in der Zuckerindustrie vergleichen. Hierdurch stieg in den Jahren 1880 und 1881 die deutsche Produktion von 156 000 Tonnen auf 258 000, natürlich zum Nachteil der Preise. Nun wurde um die Mitte der achziger Jahre der Thomasprozeß in den Eisenhütten zur Verhütung der phosphorreichen Eisenerze mehr und mehr angewandt. Die dadurch auf den Markt kommende Thomasschlacke drückte als Phosphat-

dünger auf den Preis der Superphosphate, die mehr und mehr genötigt waren, den Preisreduktionen der Thomasschlacke zu folgen; es entstand eine schleichende Krise auf dem Gebiete der schwefelsäurekosumirenden Superphosphatindustrie, die zu Preisrückschlägen in H_2SO_4 führen mußte. (Thomasschlacke selbst erfordert keine Schwefelsäure).

In England, wo die Leblanc-Industrie gezwungen war, sich einzuschränken, galt es, Superphosphat zu jedem Preise zu fabrizieren, schon um Schwefelsäure zu konsumiren. Man unterbot sich man exportierte, man verkaufte zum Selbstkostenpreise und machte dadurch auch die deutsche Dünger- und Schwefelsäure-Industrie für lange Zeit wenig rentalel. (Engl. Produktion an H_2SO_4 im Jahre 1885 ca 1 Mill. Tonnen wovon 49 Proz. für Leblanc-Soda und 22 Proz. in der Düngemittelindustrie gebraucht wurden.) Nicht zu unterschätzen ist der in diesen Jahren mehr und mehr steigende Bedarf an Schwefelsäure für den Nitrirungsprozeß, indem man neben Nitroglycerin immer allgemeiner die rauchlosen Pulversorten einzuführen beginnt.

Andererseits sieht man den Einfluß des anziehenden Superphosphats auf Schwefelsäure sehr deutlich am Steigen der Preise 1898 von 13 M. auf 15 M. in 1899 (Thomasmehlkartell). Auf diesen Tiefstand waren die Preise unter den angegebenen Einflüssen allmählich gelangt.

Seit mehreren Jahren ist nun die Schwefelsäurefabrikation in ein ganz neues Stadium getreten, auf Grund des von Clemens Winkler in Freiberg entdeckten Kontaktverfahrens und so fundamentale Umwälzungen durch dasselbe auch bereits eingetreten sind, so dürften sich in den nächsten Jahren doch noch bedeutende Veränderungen, sei es durch Verbesserung dieses Prinzips, sei es durch Umarbeitung der bisherigen nach dem alten Bleikammerprozeß arbeitenden Fabriken, vollziehen. Von Böhmen aus kam schon seit langen Jahren die besonders starke, rauchende Schwefelsäure, die man durch Erhitzen von geröstetem Eisenvitriol erhielt, in den Handel (ein Gemisch von H_2SO_4 und SO_3). Als sich mit weiterer Entwicklung der Teerfarbenfabrikation eine größere Nachfrage nach derselben herausstellte, kamen die Engländer diesem Bedarf entgegen, indem es ihnen in den 70er Jahren gelang, durch ein nicht allzu kompliziertes Verfahren aus Natrium- und Magnesiumsalzen der Schwefelsäure, welche sie hohen Temperaturen unterwarfen, das Schwefelsäureanhydrid (SO_3)

zu gewinnen; man kaufte dasselbe 1878 in London zum Preise von 70 M. pro 100 kg nachdem es zuerst 100 M. gekostet hatte. Clemens Winkler studierte nun das alte böhmische Verfahren näher und fand 1875, daß beim Überleiten von Schwefeldioxyd und Sauerstoff über ein in Rotglut befindliches platiniertes Asbestgewebe als Kontaktsubstanz, durch Vereinigung reines Anhydrid (SO_3) entstand.

Er vervollkommnete seine Laboratoriumsversuche soweit, daß sie sich in die Technik einführen ließen. Die königl. sächs. Freiberger-Hütten wandten die Winklersche Methode zuerst an und stellten aus Pyritröstgasen Schwefelsäureanhydrid dar, welches an Farbenfabriken verkauft wurde. Nach diesem Winklerschen Verfahren ist in Freiberg 10 Jahre lang gearbeitet worden. Im Verlaufe der Untersuchungen, die man seitens der Badischen Anilin- und Sodafabrik über die Synthese des Indigo anstellte, erwies es sich als unumgänglich nötig, zwecks Rentabilität der modifizierten „Heumannschen Indigo-Synthese" das SO_3 welches zu SO_2, durch Oxydation des Naphtalin reduziert wurde, zu verwerten. Als Schwefeldioxyd war dies nicht möglich, die zu Bleichereizwecken und für Kältemaschinen erforderlichen Mengen sind zu gering um in Frage zu kommen. Man kam auf die Winklersche Methode zurück, bei der sich bisher immer nur ein Teil des mit Luft gemischten Dioxyds in Schwefelsäureanhydrid verwandelte, während der Rest im Bleikammerprozeß weiter verarbeitet werden mußte. Im Jahre 1888 gelang es nach mühseligen Versuchen dem Chemiker Knietsch, der die Indigo-Abteilung der Badischen Anilin- in Sodafabrik leitete, das Kontaktverfahren soweit auszubilden, daß man durch genaue Regelung der Temperatur, der Luftzufuhr etc. alles SO_2 durch den Sauerstoff der Luft oxydieren konnte. In Ludwigshafen wird auf diese Weise die ganze SO_2-Menge regeneriert, jährlich über 50000 Tonnen. Die Umwandlung ist eine so vollständige, daß es lohnend wurde, auch gewöhnliche Schwefelsäure aus dem durch den Kontaktprozeß gewonnenen Anhydrid durch Einleiten von Wasserdämpfen im Großen zu fabrizieren und dort die Bleikammern außer Betrieb zu setzen. Seit dieser Zeit ist ein erbitterter Kampf zwischen den beiden Methoden entstanden. Die Fabriken die mit Bleikammern arbeiten, suchen diese durch fortdauernde Verbesserung konkurrenzfähig zu erhalten, indessen tritt bei Neuanlagen jetzt an vielen Stellen statt der kostspieligen und riesenhaften Blei-

kammern das zweckmäßig konstruierte, elegant funktionierende Kontaktrohr. Da nun auch bald andere Werke sich der Frage annahmen und die Patente der Badischen Anilin- & Sodafabrik durch Modifikation mit Erfolg umgingen, so sank der Preis des Schwefelsäureanhydrids rapid (1878 70 M. in London, heute ca. 20 M. per 100 kg).

Nach Clemens Winkler*) stellten sich die Gestehungskosten für konzentrierte Schwefelsäure, die nach dem Kontaktverfahren fabriziert wurde, auf höchstens 3 Pf. pro kg, heute, wo das Prinzip noch weiter vervollkommnet ist, sollen sie sich auf wenig mehr als 1 Pf. belaufen, wozu Verzinsung und Lizenzgebühren kommen. Von 64 Pf. an sind also die Produktionskosten in ca. 100 Jahren auf solchen günstigen Tiefstand, dank der durch rastlosen Forschergeist bedingten Fortschritte gesunken.

Für besiegt erklären sich die Vertreter des Bleikammerprozesses indessen noch keineswegs, sie suchen durch Sparen an Anlage und Betriebskosten (Verkleinern des Kammerraumes, verbesserte Feuerungssysteme, mechanische Luftzuführung etc.) konkurrenzfähig zu bleiben. Die Verhältnisse liegen augenblicklich so, daß nach dem Kontaktprozeß neben dem Schwefelsäureanhydrid, sämtliche rauchende Säure, viel konzentrierte Säure (fast alle Sprengstofffabriken arbeiten nach dem Kontaktverfahren) hergestellt wird, während der Kammerbetrieb für nicht konzentrierte Handelsware (Düngerfabrikation, Sulfat) im allgemeinen in Anwendung ist**).

Es läßt sich aber nicht verkennen, daß man erst seit Einführung des Kontaksverfahrens sich recht bestrebt hat, den Bleikammerprozeß zu reformieren. Hindernd steht der allgemeinen Einführung des Kontaktverfahrens bisher die kostspielige Lizenzfrage entgegen, die eine fortdauernde lästige Betriebskontrolle durch den Patentinhaber erfordert. Wie erwähnt, eignet sich Schwefelsäure schwer zu weiten Transporten (hohes spez. Gewicht, geringer Preis), sie unterliegt daher höchstens lokalen Preiskonventionen, wodurch der Marktpreis an einzelnen Orten, vor allem, wenn die Kommunikationsverhältnisse mitsprechen, sehr verschieden sein kann; Amsterdam, das seinen Bedarf billig aus England decken kann, notierte z. B. Nov. 1904: 3,40 resp. 5,20 M.

*) J. Schmidt, Über die praktische Bedeutung chemischer Arbeit. Stuttgart 1900, p. 20.

**) Lunge, Zeitschrift für angewandte Chemie, 1903, p. 689 ff.

(60 resp. 66° Bé), als zur selben Zeit in Wien 8 resp. 11 M. pro 100 kg gezahlt wurden.

Die auf Grund der so charakterisierten allmählichen Entwicklung der Preise heutzutage vorhandene Lage der Schwefelsäureindustrie ist etwa wie folgt aufzufassen: Die Schwefelsäurefabrikation ist generell nur im allergrößten Maßstabe lohnend. Fabriken, die Schwefelsäure aus Pyriten etc. als Hauptprodukt für den Verkauf darstellen, arbeiten kaum mit hohem Gewinn, falls nicht besonders gute örtliche Absatz- und Frachtverhältnisse vorhanden sind, solche, die aus Kupferkies und Kupferschiefer Schwefelsäure nur als Nebenprodukt gewinnen, können noch eine gute, teilweise hohe Rente aus diesem Fabrikationszweige ziehen. Am rentabelsten dürften Etablissements arbeiten, die dieses Produkt als Halbfabrikat selbst darstellen und weiter verarbeiten.

Deutsche Schwefelsäureproduktion und ihre Werte.

1875	103 546	t. =	6 916 000	M.
1876	102 624	„ =	6 700 000	„
1877	104 796	„ =	—	„
1878	110 752	„ =	—	„
1879	135 106	„ =	—	„
1880	156 052	„ =	8 487 000	„
1881	258 626	„ =	13 344 000	„
1882	286 953	„ =	—	„
1883	297 437	„ =	14 379 000	„
1884	305 138	„ =	—	„
1885	343 294	„ =	13 468 000	„
1886	325 722	„ =	11 849 000	„
1887	352 723	„ =	12 666 000	„
1888	399 938	„ =	—	„
1891	413 764	„ =	14 213 841	„
1892	432 829	„ =	13 106 967	„
1893	506 624	„ =	14 928 017	„
1895	650 740	„ =	17 338 000	„
1896	664 741	„ =	17 929 000	„
1897	702 445	„ =	17 987 000	„
1898	754 000	„ =	19 707 000	„
1899	813 000	„ =	22 050 000	„
1900	830 000	„ =	23 000 000	„
1901	880 000	„ =	—	„

1899	Frankreich .	:	492 000	Tonnen
	Österreich . .	:	200 000	„
	Italien . . .	:	200 000	„
	Belgien . .	:	164 000	„
	Rußland . .	:	125 000	„
	Japan . . .	:	50 000	„
1900	England . .	:	1 000 000	„
	Amerika . .	:	940 000	„ (die hauptsächlich in der Petroleumindustrie verbraucht werden).

Die Zahlen der letzten Jahrgänge sind auf H_2SO_4 berechnet.

Soda.

Dieselbe wird bereits im Altertum als Alkali für Glas und Seife verwandt: „Nitrum" der Alten, welches als Auswitterung an Egyptischen Seen gefunden wurde. Noch heute liefern die zwischen dem Nil und der lybischen Wüste gelegenen Sodaseen viel „Trona", ein saures, kohlensaures Natrium, natürlich stark verunreinigt. Ähnliche natürlich vorkommende Soda wird in Mexiko gewonnen, dort bildet sie seit der Zeit der Azteken als Waschmittel in Blöcken „Tequesquite" einen normalen Handelsartikel der Städte. Man stellt sie durch einfaches Abdampfen des Seewassers her. In den Vereinigten Staaten befinden sich gleichfalls zahlreiche Stellen mit reichlichem natürlichen Sodavorkommen. So enthält z. B. der Ovenslake in Kalifornien in 1 l Wasser gegen 31 gr kohlensaures Natron. Der Gesamtgehalt des Sees läßt sich auf 50 Millionen Tonnen berechnen, eine Menge, die infolge ungünstiger Kommunikationsmittel erst noch auszubeuten ist und dann der künstlichen Soda, wenigstens in Amerika, empfindliche Konkurrenz bereiten würde*).

Bekannt ist der Gehalt der See- und Strandpflanzen an Natrium- und Kalisalzen. Ihre Asche war im 18. Jahrhundert die wichtigste Sodaquelle. Die Barilla-Soda an der spanischen Küste war die beste mit 25—30% Na_2CO_3 und wurde für Seife in beträchtlichen Quantitäten nach England und Frankreich exportiert. Nach England z. B. noch 1834: 12000 Tonnen, 1850 aber bloß noch 1744 Tonnen. In Südfrankreich entsprach dem die dort produzierte Salicor-Soda, in der Normandie „Varec", in Schottland „Kelp". Diese beiden letztern dienen heute noch in kleinem Maßstabe als Ausgangsmaterialien für Jod und Pottasche. Gegen Ende des 18. Jahrhunderts reichte die Produktion dieser Soda nebst der aus Landpflanzen (Holzasche) zum selben Zweck produzierten Pottasche, die immer teurer wurde, nicht mehr aus, den besonders durch die aufblühende Baumwollindustrie hervorgerufenen wachsenden Bedarf an Seife zu decken. In Erkenntnis dieser Tatsachen setzte 1775 die französische Akademie einen Preis aus, auf die beste Methode, aus Kochsalz Soda herzustellen. Die beste Lösung dieser Frage lieferte 1791 Leblanc — geboren 1753 zu Issoudun —. der damals Leibarzt des Herzogs von Orleans war und sich

*) Lunge, Handbuch der Sodafabrikation, II.

schon durch Arbeiten über Kristallisation und andere chemische Fragen bekannt gemacht hatte. Sein Verfahren bestand darin, daß man Kochsalz mit Schwefelsäure versetzt, dadurch bildet sich Natriumsulfat, während das als Salzsäure entweichende Chlor des Kochsalzes als Nebenprodukt in Wasser aufgefangen wird. Natriumsulfat wird darauf durch Glühen mit kohlensaurem Kalk und Kohle in Nauriumkarbonat umgewandelt. Leblanc selbst genoß nicht die Früchte seiner Erfindung, er starb 1806 im Armenhause.

In England baute Muspratt 1824 die erste Leblanc-Sodafabrik und von da an hat England es verstanden, sich allmählich ein Sodamonopol, das über die ganze Welt reichte, zu schaffen, und welches ihm erst vor drei Jahrzehnten durch Solvays Verfahren streitig gemacht wurde und heute als beseitigt angesehen werden kann.

Betrug der Preis der Kristallsoda, die nach verschiedenen Verfahren, von den keins nachhaltige Bedeutung erlangt hat, hergestellt wurde, 1814 noch 120 M. pro 100 kg. und war derselbe 1824 (als Muspratt seine Leblanc-Fabrik in England eröffnete) bereits auf 50 M. pro 150 kg. gesunken, so drückte bald die Konkurrenz verschiedener Fabriken, die ihren Leblanc-Sodaprozeß noch wesentlich verbesserten, den Artikel herunter. Um 1824 erzeugte man in England jährlich ca. 5000 Tonnen Kristallsoda, 1850 — 1860 aber bereits 250 000 Tonnen p. a., und trotz stark gewachsener Konkurrenz sind die Preise auch gegen Ende der 50er bis zu Anfang der 60er Jahre für die Industrie noch recht lohnende (M. 22 pro 100 kg. Kristallsoda, M. 42 pro 100 kg. kalzinierter Soda*)). Etwaigen Gewinnausfall gegen frühere Jahre machte vermehrter Absatz reichlich wett und auch 1870, als Kristallsoda 18 M. kostete, glich sich dies durch den jährlich wachsenden Bedarf der Farbenindustrie bei weitem aus. Diese günstigen Verhältnisse wurden noch reichlich gestützt dadurch, daß man die Nebenprodukte, Salzsäure, Chlorkalk, zu guten Bedingungen verwerten konnte. So hatten sich die Dinge auf dem Sodamarkt entwickelt.

Das sollte sich mit Einführung des Solvayschen Ammoniakprozesses wesentlich ändern. Dieses Verfahren ist zuerst den

---

*) Es ist dabei zu berücksichtigen, daß 286 Teile Kristallsoda nur 106 Teile kalzinierter Soda entsprechen.

Chemikern Dyar und Hemming im Jahre 1838 in England patentiert worden. 1840 baute Muspratt eine Ammoniksodaanlage, die aber nach zwei Jahren, ähnlich der seiner Vorgänger, wieder einging. Auch die Versuche in großem Maßstabe, die Kunheim in Berlin, Cossage & Deacon in England, Schlösing und Rolland in Frankreich anstellten, führten zu keinem glücklicheren Ende, so daß dieses Prinzip in Fachkreisen allgemein für technisch unausführbar gelten mußte. Jenen Arbeiten schenkten interessierte Kreise damals etwa dieselbe Aufmerksamkeit, die man vor wenigen Jahren noch den technischen Versuchen über die Möglichkeit einer industriellen Indigosynthese zollte, welche gleichfalls längere Jahre hindurch für undurchführbar galt.

Solvay bemächtigte sich 1863 der Frage und seiner Tüchtigkeit gelang es, unterstützt durch die weniger günstigen Errungenschaften der erwähnten Chemiker, zu guten Resultaten zu kommen. 1866 konnte er seine Ammoniaksoda auf den Markt bringen; nach vielen Verbesserungen war das neue Verfahren, im Anfang der 70er Jahre der Konkurrenz der alten, seit 60 Jahren unbestritten herrschenden Leblancschen Synthese gewachsen und seit 1885, in welchem Jahre Solvay die Fabrikation der Kristallsoda aufnahm, kann man sagen, daß es jenen Prozeß weit überflügelt hat. Solvay erzielte seine späteren Verbesserungen nicht durch Umarbeitung seines Prinzips, sondern hauptsächlich durch Vervollkommnung seiner Apparate und durch Wiedergewinnung des wertvollen Ammoniaks, wobei ihm ein intensives Studium der chemischen Vorgänge, die viel komplizierter sind, als es wohl den Anschein haben kann, seine Arbeit erleichterte. Das Ammoniakverfahren wird etwa in folgender Weise ausgeführt. In eine gesättigte Kochsalzlösung wird etwas weniger als die äquivalente Menge Ammoniak eingeleitet (unter Abkühlung). Die geklärte ammoniakalische Sole wird darauf in anderen Apparaten mit Kohlensäure übersättigt, worauf Natriumbikarbonat ausfällt. Dieses Salz, welches stets durch etwas Ammoniumkarbonat verunreinigt ist, wird abgesaugt, gewaschen und dann geglüht, wodurch es in Natriumkarbonat (Soda) übergeht. Die dabei entweichende Kohlensäure wird wieder von neuem benutzt. Die abgesaugte Chlorammoniumlauge wird mit Kalkmilch gekocht und das entweichende Ammoniak in den Betrieb zurückgeführt; die Chlorcalciumlauge geht verloren. Durch die Konkurrenz des neuen Verfahrens war anfangs noch

kein Druck auf den Preis der Soda zu konstatieren, im Gegenteil, 1873 stieg Soda, infolge der durch die vorhergegangene Kriegsblockade herbeigeführten Kohlenteuerung und sonstiger künstlichen Manipulationen (Börsenmanöver etc.) auf 27 M. (kristallisiertes Produkt). Dann fiel sie aber bis 1878 unter dem Einfluß starker Leblanc-Konkurrenz und andererseits vor allem dem der sich immer mehr bemerkbar machenden Angebote von Ammoniaksoda auf 14,50 M. und 1887—1890 weiter auf 8 M., von welchem tiefsten Preisstande sie über 12 M. (1892—1896) auf den stabilen Preis von 10 M., den sie jetzt noch behauptet, stieg. Unter diesen, hauptsächlich durch das Solvaysche Verfahren geschaffenen Verhältnissen (wir werden unten sehen, daß auch noch andere Umstände mitgesprochen haben) hatte die Leblanc-Industrie schwer zu leiden.

Hasenclever berichtet im Anfang der achtziger Jahre über die Gestehungskosten bei beiden Verfahren. Es erfordern

100 kg	1. Leblanc-Soda		2. Ammoniksoda erfordern	
Kohle pro Tonnne . .	8 Mk.	400 kg 3,20 M.	210 kg	= 1,68 M.
Kalkstein pro Tonne . .	2 „	175 „ 0,35 „	166 „	= 0,33 „
Salz pro Tonne	15 „	150 „ 2,25 „	220 „	= 3.30 „
Schwefelkies pro Tonne .	20 „	110 „ 2,20 „	— „	= — „
Salpeter pro Tonne . .	300 „	1,5 „ 0,45 „	— „	= — „
Salmiak „ „ . .	— „	— „ — „	5 „	= 1,50 „
Lohn	— „	— „ 2,— „	— „	= 1,— „
		10,45 „		7,81 M.
Ab für Salzsäure		2,50 M.		
Ab für Schwefel (1,5 kg)		0,45 „		
		7,50 M.		

Bei dieser Aufstellung ist folgendes zu berücksichtigen: Die Leblanc-Industrie bestand damals bereits über 80 Jahre und war infolgedessen technisch durchgearbeitet, während die Solvay-Sodaindustrie sich noch im Jugendstadium befand, also noch eine ganze Reihe Verbesserungen bei ihr durchzuführen waren. Der Wert von Kohle und Arbeitslohn, der bei der Leblanc-Soda das doppelte von dem der Solvay-Soda einnimmt, ist in den letzten 20 Jahren bedeutend gestiegen, von den Nebenprodukten kommt Schwefel im Allgemeinen überhaupt nicht in Betracht, Salzsäure dürfte sich im Preise gehalten haben, respektive eine Kleinigkeit teurer geworden sein.

Nach Ost erfordern heutzutage 100 kg. Ammoniaksoda an Rohstoffen

180—200	kg	Kochsalz
85—115	„	Kohle (je nach Qualität)
15	„	Koks
110—160	„	Kalkstein
1	„	Ammoniumsulfat

Die Herstellungkosten dürften insgesamt 5—7 Mark betragen. Man sieht, das also in der Verbilligung des Verfahrens seit damals noch Fortschritte erzielt sind.

Weil nun Ammoniaksoda sehr rein ist, 68—99 Proz., frei von Ätznatron, Sulfit, Hyposulfit, so wurde sie von den Consumenten bald bevorzugt, besonders war sie zur Fabrikation von Steingut- und Emaillewaaren beliebt. Man konnte deshalb für sie höhere Preise als für die Leblanc-Soda fordern, wodurch ihr Übergewicht in den ersten Jahrzehnten als die Gestehungskosten noch ziemlich gleich waren, zu erklären ist. Folgende Mängel der Ammoniaksoda dienten dem Leblanc-Prozeß zur Stütze. Infolge ihres Ammoniakgehaltes, ließ sich die Solvay-Soda in den ersten Jahrzehnten nur schlecht zur Bicarbonatfabrikation benützen, auch stand der Umstand, daß sie nicht von christallinischer Beschaffenheit war, ihrer Anwendung in vielen Fällen hinderlich im Wege. Letzteres glich sich indessen in den achtziger Jahren, wo Solvay seine Krystallsoda auf den Markt brachte (1885) aus, wodurch dieser Artikel von 12 auf Mark 9,50 fällt. Zu all diesem kamen beim Ammoniaksodaverfahren noch die geringeren Anlagekosten und die kürzere Dauer des Fabrikationsturnus: daher bessere Ausnutzung des Anlagekapitals. Es war dies auch der Grund, daß man sich auf dem Kontinent, wo es keine alte Industrie zu erhalten galt, mit ganzer Kraft dem neuen Verfahren zuwandte, während England in seiner hochkapitalisirten, alten Leblanc-Industrie*) erstens auf Verzinsung sehen mußte und zweitens in derselben den Hauptconsumenten seiner hochentwickelten Schwefelsäureindustrie besaß, wozu drittens kam, dass die Leblanc-Industrie in der Salzsäure und dem Chlor wertvolle Nebenprodukte erzeugte, deren Konsum von Jahr zu Jahr gewachsen war.

Die Gesamtproduktion der Erde (Soda, Bicarbonat, Ätznatron zusammen) wird heute auf $1^1/_4$ Mill. Tonnen geschätzt. Sie betrug (die Zahlen stützen sich auf die Angaben, die über steuerfreies Kochsalz vorhanden sind):

*) In der engl. Sodaindustrie angelegt: 1852: 702 000 £; 1862: 2 Mill. £; 1866: 5 Mill. £; 1876: 7 Mill. £. In der engl. Sodaindustrie beschäftigt: 1852: 6300 Arbeiter; 1876: 22 000 Arbeiter.

	1882		1894	
	Lebl.-Soda	Ammon.-Soda	Lebl.-Soda	Ammon.-Soda
England	380 000	52 000	340 000	181 000
Deutschland . . .	56 500	44 000	40 000	210 000
Frankreich	70 000	57 000	20 000	150 000
Ver. Staaten . . .	—	1 100	20 000	80 000
Österreich-Ungarn .	39 000	1 000	20 000	75 000
Rußland	—	—	10 000	50 000
Belgien	—	8 000	6 000	30 000
	545 500 T.	163 000 T.	456 000 T.	776 000 T.

1883 hatten in Lancashire von 8 Sodafabriken 7 den Betrieb einstellen müssen, in der Umgegend von New Castle waren von 25 nur 13 in Betrieb, von den übrigen arbeiteten nur wenige mit voller Kraft. In Belgien hatte die Fabrikation nach Leblanc überhaupt aufgehört und wo in anderen Ländern noch nach dem alten Verfahren produziert wurde, war dieser Industriezweig trotz hoher Eingangszölle sehr bedroht.

Der Leblanc-Sodaindustrie entstand nun Anfangs der achtziger Jahre auch noch ein gefährlicher Konkurrent im eigenen Lager. Zuerst begann die Rio-Tinto-Compagnie den Schwefel aus den spanischen Erze, die sie auf Schwefelsäure und Kupfer verhüttete, für Leblanc-Sodafabrikation zu benutzen und damit Soda nur als Nebenprodukt darzustellen. Diese Methode gewann auch in Deutschland Anhänger. Man ist daher nicht berechtigt, die Preisstürze allein auf die Konkurrenz der Solvay-Soda zu schieben. Außerdem sprechen als Nebenursachen bei der Preisreduktion erstens noch die Verbilligung des Sulfatprozesses durch das sogenannte Hargreaves Verfahren (dessen Auseinandersetzung hier zu weit führen würde) und zweitens die Verbilligung der Darstellungskosten kalzinierter Soda, durch Anwendung rationeller Generatorgasfeuerung statt der kostspieligeren Kohlenfeuerung, mit. Den Leblanc-Leuten gelang es schließlich noch, das lang erstrebte Ziel der Wiedergewinnung des Schwefels zu erreichen, indessen rechtfertigte das Verfahren die Hoffnungen nicht ganz, die man darauf setzte u. a. waren die Anlagekosten so außerodentlich hoch, daß in Deutschland darnach heute nur in Stolberg gearbeitet wird. Die United Alcali Company in England gewinnt aus ihren Schwefelrückständen jährlich 25—30000 Tonnen Schwefel.

So war denn durch all diese Bedingungen der Preis der Soda rapid gesunken, die Chlor und Chlorkalkpreise dagegen waren gestiegen. In England vollzog sich damit die Umlagerung des Schwerpunktes der Leblanc-Industrie von Soda auf Chlor, da auf

diesem Gebiet vorläufig keine Konkurrenz zu befürchten war; man begann die Menge der zu fabrizirenden Leblanc-Soda nach dem Bedarf an den daraus freiwerdenden Abfallprodukten zu bestimmen. Diese Industrie der Nebenprodukte, dehnte man noch auf mangansaures Natrium, Strontian- und Baritsalze aus und forcierte die Fabrikation von Ätzalkalien, die bisher in den konsumirenden Industriezweigen (besonders Alizarinfabrikation) aus Soda durch Ätzendmachen (Caustizieren) mit Kalk selbst erzeugt wurden. Leblanc-Soda selbst war damit mehr und mehr zum Nebenprodukt geworden. Damals hätte man indessen aus Mangel an Salzsole, die für die Fabrikation nach Solvay erforderlich ist, in England zu diesem neuen Verfahren auch kaum übergehen können.

Da wurden die beteiligten Kreise 1889 durch die Nachricht aufgeschreckt, daß man in Staßfurt beabsichtige aus dem Magnesiumchlorid (Abfallaugen) Chlor darzustellen. Auf diese Weise drohte das Chlormonopol durchbrochen zu werden. Die Hoffnungen, die auf jene Patente gesetzt wurden, erfüllten sich jedoch nicht.

Eine Umwälzung auf dem Chlormarkte (s. u.) vollzog sich erst seit dem Anfange der neunziger Jahre als man unter Benutzung billiger Wasserkräfte etc. die Elcktrolyse der Chloralkalien technisch durchzuführen anfing. In Deutschland, der Schweiz, besonders aber in Amerika (Niagara) entstanden Fabriken, die Ätzkali und -natron neben Chlor und Chlorkalk herstellten. Die Hauptstütze der Leblanc-Industrie war damit gefallen, die dem alten circa 100 Jahre lang bekannten Verfahren seit Einführung des Solvay-Prozesses eine gewisse Rentabilität noch verbürgt hatte. Auf die Preise der Soda konnte dies indeß später keinen Einfluß mehr ausüben. Infolge stärkerer Nachfrage und periodenweise wirkender im übrigen aber für den Konsumenten recht harmloser Preiskonventionen notiert dieselbe trotz aller Fortschritte der Elektrolyse in den letzten Jahren (1900: 10,50 Mark für Kristallsoda, 19,50 Mark für kalzinierte Soda) einen höheren Preis als 15 Jahre früher. Der Markt ist also imstande, etwaige bisher durch Einleiten von Kohlensäure in elektrolytisches Ätznatron fabrizierte elektrolytische Soda mit zu absorbieren. Chlorkalk dagegen sank seit 1897 von 140 Mark auf 100 Mark per Tonne. Die Chlornatronelektrolyse ist zwecks Rentabilität an die Grenzen gebunden, welche Chlor und Chlorkalk stecken und welche von elektrolytischen Bleichverfahren noch enger gezogen werden; deshalb braucht die Ammoniksodaindustrie die Fortschritte der Elektrolyse

nicht zu fürchten. Sie steht bei der großen wirtschaftlichen Bedeutung der Soda auf sicherem Boden.

Zu rekapitulieren wäre:

Der Leblanc-Industrie mit ihren hohen Sodapreisen erstand in den sechziger Jahren im Solvay-Prozeß ein gefährlicher Rivale, wodurch die Preise schnell auf annähernd die Hälfte sanken. Wenn später noch Soda von ihr fabriziert wurde, so stützte sich die Leblanc-Industrie auf die Nebenprodukte, besonders Salzsäure, Chlor und Chlorkalk. Infolge der Elektrolyse sanken die Chlorpreise so, daß der Leblanc-Prozeß nur bis zu seinem ersten Stadium, dem Sulfatbetrieb (Sulfat ist in der Glasindustrie unentbehrlich), erhalten bleiben wird. Die elektrolystische Soda bereitet zwar auch dem Solvay-Prozeß Konkurrenz, vermag aber die Preise kaum noch zu drücken.

Pottasche.

Die Pottasche (Kaliumkarbonat) vertrat vor Entdeckung des Sodaprozesses vielfach die Stelle des Soda. Der Bedarf des Haushaltes an Alkalikarbonat wurde z. B. ausschließlich durch Pottasche gedeckt. Man gewann dieselbe durch Verbrennen von Holz, das aus den großen, damals noch nicht hochbewerteten westeuropäischen Holzbeständen stammte. Mit steigenden Holzpreisen verschwand diese unrationellste aller Waldbewirtschaftungsmethoden mehr und mehr, so daß in den siebziger Jahren und später der in Deutschland zum Konsum gelangende Teil der Pottasche, der durch Veraschen von Holz hergestellt war, aus Rußland, Amerika und Illyrien bezogen wurde. In der Normandie und Schottland fabrizierte man außerdem durch Veraschen von Seegewächsen und Strandpflanzen Kaliumkarbonat. Dieser Prozeß war aber so sehr auf den Preis des Jodes gestützt, daß er heute, wo man Jod hauptsächlich aus den Chilisalpetermutterlaugen extrahiert, nicht mehr berücksichtigt zu werden braucht. Frankreich brachte dann noch seit den sechziger Jahren Pottasche auf den Markt, die man durch Veraschen von vergorener Melassenschlempe dargestellt hatte. Dubrunfaut begründete 1849 diesen Industriezweig, der in Deutschland, Frankreich, Belgien, Böhmen und Ungarn eine nicht zu unterschätzende Bedeutung für die Melassen-Industrie hat. Deutschland gewinnt z. B. nach Ost 27000 Tonnen Schlempekohle mit 15000 Tonnen Schlempenkohlenpottasche. 1866 kostete

Handelspottasche 90 M. pro 100 Kilo. Wenn auch für frühere Jahre Daten fehlen, so läßt sich doch annehmen, daß die Preise der Pottasche die damalige sinkende Tendenz bereits seit Durchführung des Leblanc-Prozesses inne hatten, da Pottasche seit billigerer Darstellung der Soda ihre Rolle als Hauptalkali ausgespielt hatte.

1864 hatten Vorster und Grüneberg in Kalk bei Köln es ermöglicht, aus Staßfurter Chlorkalium und Kaliumsulfat nach Analogie des Leblanc-Prozesses Pottasche zu fabrizieren. Leider ist es wegen der leichten Löslichkeit des Kaliumbikarbonates (Zwischenprodukt) nicht möglich, den rentablen Solvay-Prozeß gleichfalls in die Pottaschen-Industrie einzuführen. Im Prinzip ist von jetzt an das wichtigste Moment für die fallenden Pottaschenotierungen bei den billiger werdenden Kalisalzen zu suchen, indem neue Aufschlüsse, Verbesserung der Methoden der Chlorkaligewinnung aus den Rohsalzen das Ausgangsmaterial fortdauernd niedriger einstellen*).

Unter diesen Einflüssen sank der Preis bis auf 78 M. per Doppelzentner im Jahre 1870. Auch der Umstand, daß man später dazu überging, die Wollwaschwässer vielfach auf Pottasche zu verarbeiten, verschlechterte die Marktverhältnisse. Die Rohwolle enthält 60 % und mehr Schweiß- und Schmutzstoffe, welche die Wäsche entfernt; 20 % davon sind lösliche Kalisalze. Maumené und Rogelet haben bereits 1859 Wollwaschwässer eingedampft und verascht, doch dauerte es bis um die Mitte der siebziger Jahre, bis sich das vermehrte Angebot aus dieser Quelle im Preise mehr bemerkbar machte. 1875 schätzte man die einzelnen Pottaschequantitäten auf: 20 000 Tonnen aus Holzkohle, 12 000 Tonnen aus Schlempekohle, 1000 Tonnen aus Wollschweiß, 15 000 aus Staßfurter Salzen. Im Jahr 1880 war der Preis bereits auf 52 M. gesunken und würde damals wahrscheinlich einen noch größeren Tiefstand erreicht haben, wenn nicht mit vermehrter Produktion der Bedarf sehr gewachsen wäre. Die Industrie der feinen Gläser, die organisch-chemische Industrie und die Laboratorien konsumierten wachsende Mengen; speziell zur Deckung letzteren Bedarfes wurde wegen ihrer Reinheit noch längere Jahre hindurch vielfach die illyrische Pottasche herangezogen und höher bezahlt.

*) H. Paxmann, Die Kaliindustrie in ihrer Bedeutung und Entwicklung etc. Staßfurt 1899.

Die deutsche Chlorkalipottasche dagegen war lange Zeit in der Glasindustrie nicht sehr beliebt. Ihr Natriumgehalt drückte auf den Schmelzpunkt des Glases, obwohl ihr sonst wegen garantierter K_2CO_3 Menge (95 % und mehr) vor den schwankenden anderen Produkten der Vorzug gegeben wurde.

Der Hauptgrund, daß das russische Angebot an Holzkohlenpottasche stetig gesunken war (1864: 11 000 000 Kilogramm, 1873: 5 000 000 Kilogramm) ist in der Aufhebung der Leibeigenschaft und den dadurch verteuerten Arbeitskräften zu suchen; nebenher sprechen auch natürlich die sinkenden Preise infolge der erwähnten technischen Fortschritte mit.

Von den achtziger Jahren an deckte Staßfurter Pottasche nicht nur fast den ganzen deutschen Bedarf, sondern war auch für die übrigen Länder preisbestimmend geworden. 1881 waren russische und illyrische Aschen, besonders erstere, vom deutschen Markt nahezu verschwunden.

Die Konkurrenz der französischen Melassepottasche ist vom Ausfall der Rübenernte abhängig. Diese Melassenpottasche ist überhaupt ein Artikel, der auch bei weiterem Sinken der Preise, selbst wenn ihre Darstellung keine Aussicht auf Rentabilität mehr besitzt, nicht zu verdrängen sein dürfte. So lange aus Melasse Spiritus gebrannt wird, und so lange zum Reinigen mancher Chemikalien Schlempekohle verwandt wird, so lange dürfte auch die daraus durch Auslaugen hergestellte Melassepottasche die Preise des Kaliumkarbonates drücken. Wenn hin und wieder, z. B. im Anfang der achtziger Jahre, der Preis vorübergehend stieg, so war das in der Regel die Folge einer Konvention, solches Anziehen wurde in kurzer Zeit durch vermehrte Konkurrenz wieder paralysiert. War bisher Chlorkalipottasche nach dem Leblanc-Verfahren verarbeitet worden, so lehrten Ende der achtziger Jahre Engel und Precht, dieselbe durch Behandlung von Chlorkalium mit Magnesia und Kohlensäure gewinnen. Solches Produkt ist natrium- und chlorfrei und eignet sich vorzüglich für die feineren chemischen und pharmazeutischen Präparate und schwer schmelzbaren teuren Kaligläser. Ihr Prinzip ist wirtschaftlich deshalb interessant, weil darnach, aus einem Teil der so überreich vorhandenen ziemlich wertlosen Staßfurter Chlormagnesiumlaugen, Magnesia, Salzsäure und Chlor fabriziert werden. Es hat sich deshalb auch bis heute gegen die elektrolytischen Prozesse siegreich behaupten können.

Die Elektrolyse, die wir bereits im Kap. Soda erwähnten, rief auf dem Gebiet der Pottasche große Veränderungen hervor. Die Leblanc-Pottasche und Holzasche kommen heutzutage nicht mehr in Betracht, und auch die Darstellung aus Schlempekohle hat jede Aussicht auf Rentabilität verloren. Gerade bei Kalisalzen ist der wirtschaftliche Effekt der Elektrolyse ein besserer als bei Natriumverbindungen. Aus Gründen, die durch das Atomgewicht bedingt sind, lassen sich mit annähernd derselben aufgewandten elektrischen Energie, daher annähernd den gleichen Kosten, 55,7 kg Ätzkali und 39,8 kg Ätznatron herstellen. Das ist auch der Hauptgrund, weshalb sich die Elektrolyse schneller für Kali- als für Natriumsalze einbürgerte.

Seit rationeller Durcharbeitung der Elektrolyse konsumiert die Industrie in vielen Fällen Ätzalkalien statt der früher üblichen Alkalikarbonate, so daß der Bedarf in Karbonaten in den letzten Jahren nicht in dem Maße wie früher gestiegen ist; der Verbrauch des Kaliumkarbonates beschränkt sich heute auf Spezialzwecke. Heute wäre die Elektrolyse imstande, den ganzen Bedarf allein zu decken, so daß die übrigen Kategorien nur dazu benutzt werden, den Preis zu drücken. Das Resultat dieser Fortschritte war ein Sinken von 60 M. 1883, über 52 M. in 1891, auf 45 M. im Jahre 1899; seit dieser Zeit hat sich die Pottasche allerdings infolge von Preiskonventionen wieder etwas erholt. Doch ist denselben vorläufig keine lange Dauer vorauszusagen. Gerade auf diesem Gebiete ist der Einfluß des Kalisyndikats erklärlicherweise gering. (Schlempekohlenpottasche, Wollwaschwässer etc.).

Ätzende Alkalien.

Mehr und mehr werden heutzutage statt der Alkalikarbonate die entsprechenden ätzenden Alkalien angewandt; zuerst wiederum in England, welches 1877: 75000 Tonnen, 1887: 170000 Tonnen Ätznatron resp. Ätznatronlauge herstellte. Während früher der Seifensieder Soda und Pottasche selbst kaustizierte, verwendet er heute lieber fertige feste Ätzakalien, dazu kommt, daß der Bedarf der Farbenfabriken, der Papier-, Textil-, Cellulose-, Öl- und Stärke-Industrie außerordentlich gestiegen ist. Innerhalb der deutschen Zollgrenze gestatten leider die Zollverhältnisse im allgemeinen eine rentable Raffinierung ausländischen Petroleums nicht, wodurch der Ätzalkalienindustrie bei uns ein weites Ab-

satzgebiet bisher verschlossen bleibt. Der englische Import nach Deutschland an Ätznatron betrug 1873 etwa 1800 Tonnen, 1875 bereits 5000 Tonnen, 1900 dagegen nur noch 4711 Tonnen und war 1902 bis auf 106 Tonnen gesunken. Die Ausfuhr dagegen stieg: 1900 von 1913 Tonnen auf 5650 Tonnen in 1902. Ähnliches ergibt die Statistik beim Ätzkali. Deutschlands Gesamtproduktion an Ätznatron schätzt Witt 1902 auf 60 bis 70000 Tonnen, Zahlen, welche einen Beweis liefern für die große Bedeutung unserer Ätzalkaliindustrie und die um so mehr zu respektieren sind, wenn man bedenkt, daß sie zu dieser Höhe im schärfsten Kampf mit England gelangt sind. Solcher innerer und äußerer Konkurrenzkampf, der sich auf die verschiedenartigsten technischen Errungenschaften und Erfindungen stützte, macht es erklärlich, daß hier die Preise nur noch die Hälfte, teils nur noch ein Drittel von dem betragen, was man in den sechziger und siebziger Jahren für diese Artikel anlegte. Die Sache liegt heute so, daß ähnlich wie bei der Schwefelsäure, eine Rentabilität nur noch unter günstigen Bedingungen, sei es durch geeigneten Patentschutz oder vorzügliche Absatzverhältnisse im Verein mit billigen Kraftquellen vorhanden ist. Ist es doch gerade die Alkalichloridindustrie, in welcher die technische Chemie anorganischen Teiles einen ihrer bedeutendsten Erfolge, die Elektrolyse, durchführen konnte.

Ätznatron. Das Ätznatron wurde zuerst aus Leblanc-Soda gewonnen. Man behandelt Rohsodalauge mit Ätzkalk (kaustiziert), es bildet sich kohlensaurer Kalk und Ätznatronlauge, die man mit Salpeter reinigt d. h. ein Teil der Verunreinigungen wird oxydiert und je nach Bedarf durch Eindampfen konzentriert. In den siebziger und achtziger Jahren noch kam die größte Menge des so gewonnenen kaustischen Natrons als konzentrierte Lauge 40° Bé mit 35% NaOH in den Handel. Durch Anwendung der auch in der Zuckerindustrie vielfach gebrauchten Vakuummehrkörperverdampfapparate hat man den Eindampfprozeß denkbar billigst zu gestalten gewußt, so daß ein Teil der Leblanc-Sodafabriken heute keine Soda mehr, sondern ein nach dieser Methode fabriziertes Ätznatron auf den Markt wirft. Die Preise der sog. kaustischen Sodalauge stellten sich in den siebziger Jahren auf ca. 210 M. per 100 kg für das reine Produkt. Durch das Wachsen der Konkurrenz: die Leblanc-Sodafabriken wandten sich mehr ihren Nebenprodukten zu (s. o.), ferner dadurch, daß der deutsche Markt mehr und mehr sich selbst versorgte, sank der Preis bis auf

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

120 M. im Jahr 1883. Trotzdem war die Natronlauge bis dahin das bestbezahlte Sodapräparat, dies änderte sich erst dann, als es Solvay gelingt, die Ätznatronfabrikation rentabel in seinen Ammoniaksodaprozeß einzuschalten, was für den Preis der Leblanc-Lauge um so nachteiliger wurde, als Solvays Produkt von größerer Reinheit war und dadurch sofort einen großen Teil der alten Konsumenten an sich riß.

Solvay geht vom festen Karbonat aus und entzieht ihm die Kohlensäure durch Glühen mit Eisenoxyd. Kohlensäure entweicht, und es bildet sich Natriumferrit ($NaFeO_2$), welches, mit Wasser ausgelaugt, Eisenoxyd regeniert und wobei sogleich eine konzentrierte Natronlauge entsteht. Solvay konnte durch sein Verfahren bis zum Ende der achtziger Jahre den Preis auf 80 M. drücken und notierte im Anfang der neunziger Jahre bei Einführung der Elektrolyse 65 M. per 100 kg. Durch weiteres Eindampfen und nachheriges Konzentrieren und Glühen verstand man es schon länger, festes Ätznatron zu gewinnen, welches in seinen Preisbewegungen der Lauge parallel lief, aber entsprechend teurer war: 1878 98%iges Produkt 320 M. per 100 kg festes Produkt.

Ätzkali. Die Gewinnung von Ätzkali geschah früher, wie die des Ätznatrons, durch Kaustizieren von Pottaschelösung mittelst Ätzkalk. Die Lauge wurde wie die Natronlauge durch Eindampfen und Auskristallisieren fremder Salze etc. gereinigt, geglüht und geschmolzen. Nach diesem Prinzip wird heute — wenigstens in Deutschland — nicht mehr gearbeitet, vielmehr wird Ätzkali ausschließlich bei uns auf elektrolytischem Wege hergestellt. (Aus Chlorkalium.)

Der Ätzkalipreis stand 1860 auf 540 M. per 100 kg und wenn 1875 auch nur noch 320 M. bezahlt wurden, so war das Produkt doch noch viel zu teuer, um allgemein angewandt zu werden. Erst als die Greenbank Company die bisherigen Methoden wesentlich verbesserte und infolgedessen 1878 nur noch 220 M. gefordert wurden, schenkten auch die Seifensieder dem Ätzkali erhöhte Aufmerksamkeit. Die Reinheit der englischen Ware wirkte hier gleichfalls mit, sie beliebt zu machen. Wenn sie dann anfangs der neunziger Jahre nur noch 170 M. notierte, so lag dies neben vermehrter Konkurrenz und geringfügigen Neuerungen — Umstände, die ein steigender Absatz stark ausglich — in der Hauptsache am sinkenden Preise der Ausgangsmaterialien, Pottasche resp. Chlorkali.

Elektrolyse der Alkalichloride, Den Bemühungen der Firma Griesheim-Elektron ist es seiner Zeit vor allem zu danken gewesen, daß die Elektrolyse der Chloralkalien technisch durchgeführt wurde. Im Interesse unserer Untersuchungen wollen wir hier wenigstens in Umrissen auf die Prinzipien der Elektrolyse eingehen.

Hat man eine wässerige Lösung eines Salzes z. B. eine Kochsalzlösung, so nimmt man an, daß das Kochsalz hierin nicht als Na Cl-Moleküle vorhanden ist, sondern in seine positiven $\overset{+}{Na}$- und negativen $\overset{-}{Cl}$-Ionen zerfallen (dissoziiert) ist. Schickt man durch solche Lösung einen elektrischen Strom, so wandern die positiven Jonen zur Kathode, geben dort ihre positive Elektrizität ab, die negativen Cl-Ionen zur Anode, wo freies Chlor auftritt. Da nun an der Kathode entstehendes metallisches Natrium sofort mit Heftigkeit Wasser zersetzt ($2\,Na + 2\,H_2O = 2\,NaOH + H_2$), so tritt nicht Natrium frei auf, sondern Natronlauge und Wasserstoff, resp. es bilden sich durch weitere Umsetzung Hypochlorite und Chlorate. Die Menge der in einer Zeiteinheit gebildeten neuen Verbindungen ist proportional der Stromstärke. So einfach wie es auf dem Papier erscheint, sind nun diese Vorgänge in Wirklichkeit nicht und erst im Anfang der neunziger Jahre, überwand die erwähnte Firma soweit die technischen Schwierigkeiten, daß sie die wissenschaftlichen Errungenschaften der Faraday, Hittorf, Arrhenius, vant' Hoff u. a. im praktischen Betrieb rationell durchführen konnte. Da dem höheren Atomgewicht entsprechend mit der gleichen Stromstärke in derselben Zeit 55,7 kg Kaliumhydrat entstehen, gegen 39,8 Natriumhydrat, so ist es erklärlich, daß die Elektrolyse die heutzutage unter Benutzung der großen Wasserfälle (Amerika mit dem Niagara, Schweiz, Schweden, Oberitalien) betrieben wird, sich in den ersten Jahren hauptsächlich der Kalilauge und dem Ätzkali zuwandte, während man erst später dazu überging, Kochsalz zu verarbeiten, also auch Natronlauge zu gewinnen. Die elektrolytische Kalilauge ist außerordentlich rein, sie eroberte sich daher bald den Markt. Heutzutage wird sozusagen sämtliche Kalilauge elektrolytisch fabriziert. Die Preise wurden durch die neue Konkurrenz zwar gedrückt, aber nicht in dem Maße wie man hätte annehmen sollen. Von 170 M. (1893) fielen sie auf 150 M. (1896), heute sind sie wieder bis auf 170 M. gestiegen (pro 100 kg Kali causticum fusum). Der Grund, daß sie nicht

weiter sanken, ist wohl darin zu suchen, daß erstens der Bedarf dauernd steigt, zweitens nur wenige große Fabriken diesen Artikel in Händen haben und deshalb Preiskonventionen leicht durchzuführen sind. Da — wie erwähnt — Ätznatron einen größeren Kraftaufwand benötigt bei geringeren Preisen des Fabrikates und andererseits die darniederliegende Leblanc-Industrie sich an Natronlauge zum Zweck besserer Rentabilität klammerte, so ist es erklärlich, wenn diese elektrolytische Fabrikation nicht so forciert werden konnte; indessen läßt sich hier doch bald ein wohl zum großen Teil auf die Elektrolyse zurückzuführender Preisrückgang konstatieren. (1891: 70 M., 1896: 60 M., von da an 45 M. per 100 kg Liq. nat. caustici). Die Reinheit zieht auch hier das Interesse der Konsumenten immer mehr auf dieses Produkt, so daß der Umfang der elektrolytischen Darstellung andauernd wächst: sie dürfte in nicht allzulanger Zeit das Leblancsche Ätznatron verdrängt haben, indessen auch an dieser Stelle das Solvaysche Produkt kaum aus dem Felde schlagen können.

Ätzkali wird in der Hauptsache zur Schmierseifenfabrikation gebraucht, im übrigen ist es meist durch Ätznatron ersetzt.

Chlor und bleichende Chlorprodukte.

Chlor dient in erster Linie zum Bleichen von Webstoffen und Papier, dann zum Chloriren der Zwischenprodukte organischer Farbstoffe, zum Darstellen von Chloroform und Chloraten (chlorsaures Kali und Natron); als Chlorkalk war es früher das gebräuchlichste Desinfektionsmittel für Luft, Straßen und Kanäle, hierdurch hatte es z. B. zu Zeiten von Epidemien seine Hochkonjunkturen. Heute ist man in dieser Beziehung etwas skeptischer geworden, zumal besser wirkende Mittel erfunden sind, die nicht seine üblen Eigenschaften (Geruch etc.) besitzen; man sieht Chlorkalk heute sogar als eins der minderwertigsten Desinfidientia an. Als flüssiges Chlor, in Metallzylindern wird es u. a. sehr viel bei der Darstellung des künstlichen Indigo verbraucht. (jährlich 4—5 Mill. kg).

Da es bis vor wenigen Jahren hauptsächlich der Chlorkalk war, in welcher Form chemisch gebunden das Chlor zu seinen verschiedenen Verwendungsarten auf den Markt kam, so handelt es sich für uns in der Hauptsache darum, die Veränderungen der Preisverhältnisse, die jener Artikel unter dem Einflusse der

Erfindungen erlitten hat, zu schildern. Die Chlorkalkindustrie ist mit der Leblanc-Sodaindustrie aufgewachsen und bildete bis um die Mitte der neunziger Jahre infolgedessen ein Monopol Englands; auch heute noch wird der grössere Teil des Chlors und der Chlorprodukte aus der beim Sulfatprozeß frei werdenden Salzsäure gewonnen.

Als erste Bleichflüssigkeit kam im Jahre 1786 eine Lösung von unterchlorigsaurem Kali (eau de Javelle) von Paris aus in des Handel; sie war aber für den Großbetrieb wenig geeignet. Auch eine Anzahl anderweitiger Versuche über Bleichflüssigkeiten förderten die Kunstbleicherei nicht viel mehr, bis Tennant, der Besitzer einer Bleicherei in Darnley und Begründer der späteren bekannten Chlorkalkfabrik in Glasgow, die Frage in die Hand nahm. In seinem Patente vom 23. Juli 1789 beschreibt er die Anwendung von Kalk, Baryt, Strontian „zur Neutralisation der oxygenirten Salzsäure“*) anstatt der damals üblichen enorm teuren Alkalien. 1799 fabriziert Tennant 52 Tonnen Chlorkalk zum Preise von 2800 Mark per Tonne; 1820 (333 Tonnen) kostet er 1200 Mark, 1825 dann nur noch (910 Tonnen) 450 Mark. Wenn nun auch England bis heute das Hauptproduktionsland geblieben ist, so scheint sich hierin doch jetzt insofern ein Umschwung zu vollziehen, als, durch die Elektrolyse Chlor und Chlorkalk den Ländern mit billigen Wasserkräften mehr und mehr reserviert werden dürften. Neben der Leblanc-Industrie gründete sich das Monopol Englands, das zum Schaden der Konsumenten der ganzen Welt so lange in seinen Händen blieb, vor allem auf billige Kohlen und den auf Wasserstraßen wohlfeil zu verfrachtenden vorzüglichen Doverkalkstein. Dazu kam, daß der deutsche Kleinbetrieb nicht mit der englischen hochkapitalisierten Industrie, die sich alle teuren technischen Errungenschaften zu Nutze machen konnte, zu konkurrieren im Stande war.

Zum Zwecke der Chlorkalkfabrikation fängt man die beim Sulfatprozeß frei werdende Salzsäure im Wasser auf und oxydiert sie zu freiem Chlor ($2HCl+O=Cl_2+H_2O$). Dazu verwandte man Braunstein, der als Hauptbestandteil das den wirksamen Sauerstoff liefernde Mangansuperoxyd enthält. Das auftretende Chlor wird über Kalk geleitet, mit dem es sich zu Chlorkalk verbindet. Da sich derselbe aber nicht lange aufbewahren läßt, so kann man

*) Lunge, Handbuch der Sodafabrikation. II.

ihn, ohne daß er an Wert zu verliert nicht auf Lager arbeiten; es mag darin wohl der Hauptgrund zu suchen sein, daß seine Preise bei veränderten Marktverhältnissen (Epidemien etc.) so unglaublich stark schwanken.

Um 1860 kostete englischer Chlorkalk in Deutschland noch circa 420 Mark per Tonne, als dann 1863 die Alkaliakte in England die Fabrikanten zwang, möglichst alle freiwerdende Salzsäure aufzufangen, sank er durch die dadurch entstehende Überproduktion, die noch durch den Druck unter dem die konsumierende Industrie zu leiden hatte (Ende der sechziger Jahre), verschärft wurde, auf 330 Mark im Jahre 1870. Wenn dann auch kurz darauf durch plötzliche starke Nachfrage von Amerika aus eine Hausse den Preis auf 480 Mark treiben konnte (1872), so war dies doch nur vorübergehend.

Der verbrauchte Braunstein ging bis zum Jahre 1866 überall verloren. Im ganzen Chlorkalkprozeß ist er das kostspieligste der Ausgangsmaterialien. Weldon behandelte diese wertlosen resultierenden Abfälle — nach vorherigem Neutralisieren — mit gelöschtem Kalk und Luft etc., wodurch sie zu Mangansuperoxyd (Weldonschlamm) regeneriert wurden. Er führte damit den nach ihm benannten Braunsteinrevivifikationsprozeß ein; in dem, abgesehen von $1^1/_2$ bis 3 Teilen Verlust auf 100 Teile Chlorkalk, der gesamte Braunstein in den Betrieb zurückkehrte; auf diese Weise wurde die Hälfte an den Gestehungskosten erspart. Während man in England bereits allgemein im Anfang der siebziger Jahre nach Weldon arbeitete, begann man seine Verbesserung erst 1875 in deutschen Fabriken einzuführen. Von der englischen Produktion des Jahres 1872, in der Höhe von 1,800,000 Zentner, wurden bereits eine Million Zentner unter Benutzung des Weldon-Prozesses hergestellt. Nach 1872 ist deshalb ein weiteres Fallen der Preise die natürliche Folge der stark gesunkenen Produktionskosten; dazu kommt dann der bereits wiederholt besprochene Einfluß der Solvay-Soda, die die Leblancindustrie zu einem verstärkten Angebot der Nebenprodukte zwingt und eine Überproduktion an Chlorkalk hervorruft. Trotzdem kann man die Preise für die damals nach Weldon arbeitenden Fabriken noch als leidlich rentabel bezeichnen.

Beim Braunsteinverfahren nach Weldon, welches aus einer Zeit stammt, wo Salzsäure noch geringen Wert hatte, gehen etwa 70 Proz der angewandten Salzsäure mit der Chlorcalciumlauge

verloren. Die Methode von Hurter und Deacon (seit 1870) verspricht alles Chlor der Salzsäure nutzbar und den Braunstein entbehrlich zu machen: durch Oxydation der Salzsäure mittelst Luftsauerstoffs. Bei Gegenwart gewisser Kontaktsubstanzen z. B. Kupferchlorid leiteten die Erfinder das Salzsäuregas ungereinigt — so wie es von den Sulfatöfen kam d. h. stark mit Luft gemischt — nachdem sie es auf circa 400° erhitzt hatten, durch den Kontaktturm.

In dieser Weise ausgeführt, bot der Prozeß unüberwindliche Schwierigkeiten. Erst in der Hasenclever'schen Modifikation (Reinigung des Salzsäuregases, genaue Regulierung des Gas- und Luftstromes und der Reaktionstemperatur) ist er lebensfähig geworden. Indessen ist es auch bis heute noch nicht gelungen, die Reaktion, nach Analogie des Schwefelsäurekontaktverfahrens, zu einer vollständigen zu machen. Ob dies auf die Dauer möglich sein wird, steht dahin. Da das Deacon-Chlor nicht mehr wie 8—10 Vol. Proz. reinen Chlors enthält, war die bisherige Methode der einfachen Absorption in Kammern durch Kalk nicht angängig: Hasenclever konstruierte deshalb seine Zylinderapparate, in denen das Chlor-Luftgemisch nach dem Gegenstromprinzip auf den Kalk einwirkt; dieselben bewährten sich vorzüglich und sind heute in zahlreichen Exemplaren in Gebrauch. Einen plötzlich schärfer eingreifenden Einfluß des Deacon-Prozesses auf den Preis haben wir nicht konstatieren können, was wohl darin liegen mag, daß derselbe sich so lange Jahre nur mühsam behaupten konnte bis Hasenclever ihn nach und nach durcharbeitete; daß er aber heute viel rationeller arbeitet als der alte Weldon'sche, dürfte, außer aus weitläufigen Untersuchungen über Gestehungskosten des Chlors besser daraus hervorgehen, daß er sich der Elektrolyse gegenüber behaupten kann, während nach Weldon kaum noch gearbeitet wird.

Man kann das Deacon-Verfahren als einen Faktor ansehen, der entsprechend seinem jeweiligen Fortschritt in einer für den Fabrikanten durchaus erträglichen Weise an der sinkenden Tendenz des Chlorkalkpreises mitgearbeitet hat, vor allem aber — weil sich die Methode zuerst in Deutschland am meisten einbürgerte — neben einem Schutzzoll von 3 Mark pro 100 Kilogramm zur Emanzipierung des deutschen Marktes von England beigetragen hat, soweit dies beim Fehlen einer entsprechenden Leblanc-Industrie möglich war.

Nachdem nun 1882 der Preis bis auf 200 Mark per Tonne gesunken war, brachte man 1883 in England unter Rothschild'scher Führung eine Alkalikonvention zu Stande, die durch fortwährende Betriebseinschränkungen für längere Zeit einen stabilen Preis von 260 Mark aufrecht erhalten konnte. Von 1887 an reduzierte diese Konvention, beeinflußt durch außerhalb sich entwickelnde Konkurrenz, die Produktion so weit, das nur die zum erforderlichen Quantum Chlorkalk nötige Menge Leblanc-Soda fabriziert wurde.

In den Staßfurter Endlaugen gehen jährlich 2—3 Millionen Doppelzentner Chlormagnesium verloren. Diese laden selbstverständlich sehr zur Verarbeitung auf Chlor ein. Engel und Precht, deren Verdienst um die Staßfurter Industrie wir bereits erwähnten, erreichten diesen Zweck, wenn auch nur in sehr beschränktem Maße, indem sie Magnesiumchlorid bei Rotglut zerlegten. Die Methode ist mit der Pottaschefabrikation nach dem Magnesiaverfahren verbunden s. o. In anderer Weise führt man in Leopoldshall die Herstellung von Magnesiumchlorid-Salzsäure allein aus, die man dann auf Chlor weiter verarbeitet. Das dabei entstehende Magnesiumoxyd ist sehr schwer verkäuflich, die Gestehungskosten ruhen hier sozusagen auf Chlor allein.

Beide Methoden haben keine Aussicht auf weitere Ausdehnung, sind deshalb auch kaum von Einfluß auf die Preisgestaltung.

Im Anfang der neunziger Jahre waren die Verhältnisse für die vereinigten englischen Leblanc-Sodafabriken außerordentlich ungünstig geworden, Solvay-Soda drückte stärker und stärker, und hierzu kam jetzt noch der Einfluß, den die neue elektrolytische Chlordarstellung ausübte. 1895 mußte man von den lange behaupteten 260 M. auf 250 M. heruntergehen: die Konkurrenz mit einer Industrie, die Chlor nur als Nebenprodukte erzeugte, während es in England doch Hauptprodukt geworden war, gestaltete sich äußerst schwierig.

1893 überstieg bereits der deutsche Export von elektrolytischem Chlorkalk und Chlor den Import, der Hauptkonsument war damit zum Hauptkonkurrenten geworden. 1898 reduzierten dann die deutschen elektrochemischen Werke, deren Produktion fast in geometrischer Proportion gewachsen war, den Preis bis auf 190 M.; kurz darnach, 1899, kommt allerdings eine neue

Konvention zustande, die Griesheim-Elektron mit einschließt, und eine Zeitlang 200 M. behaupten kann.

In allerletzter Zeit sind aber mehrere neue elektrochemische Anlagen, die sich auf billige große Wasserkräfte stützen, hinzugekommen. Es hat sich infolgedessen auf dem Markte der Bleichmaterialien eine Preisdrückerei sondergleichen ausgebildet, die die Notierungen für Chlorkalk stellenweise (Hamburg) heute auf 130—140 M. per Tonne (gwöhnliche Handelsware) geworfen hat.

(Die Schweiz exportierte 1901 nach Deutschland 18,9 t Chlorkalk, 1902 1,1 t, 1903 716,5 t.) Es dürfte im Durchschnitt die Grenze der Gestehungskosten nahezu erreicht sein, so daß einzelne elektrochemische Fabriken — auch solche, die mit Wasserkräften arbeiteten — die Fabrikation des Chlorkalks aufgegeben haben resp. durch Zusammenlegung von Aktien die Verzinsung einzuschränken suchten. Wir haben jetzt noch eines anderen Umstandes zu erwähnen, durch den die Chlorkalkpreise zweifellos auch Verschlechterungen erfahren haben resp. noch erfahren, der aber nur den Teil der Fabrikanten berührt, der im Sodaprozeß Chlorkalk fabriziert.

In Gestalt von Chlorkalk hat man das wirksame Chlor in eine leichter transportfähige, bequemer handliche Verbindung übergeführt, aus der man es am Orte der Benutzung leicht wieder aktivieren kann. Man wußte ehedem nicht, daß Chlor in flüssiger Form Eisen nicht angreift, erst im Verlaufe der Arbeiten betr. die Indigosynthese brachte man es in den bekannten, bequem handlichen Stahlflaschen zur Anwendung. Seitdem es nun gelungen ist, durch gut funktionierende Ventile etc. die Gefährlichkeit des Gebrauchs genügend herabzumindern, wird flüssiges Chlor in Papierfabriken, Bleichereien, Farbenfabriken mehr und mehr statt des Chlorkalkes angewandt. Es scheint, daß es in den meisten Industriezweigen denselben in nicht allzulanger Zeit verdrängt haben dürfte. Die elektrochemischen Werke bringen es zum Preise von 1 M. pro kg auf den Markt.

Das sogenannte direkte elektrolytische Bleichverfahren nach Hermite, Kellner u. a. ist für die Zukunft vielleicht geeignet, der Verwendung beider Stoffe, Chlorkalk wie Chlor, Abbruch zu tun. Im Prinzip besteht es darin, daß man eine 1%ige Hypochloritlösung (Bleichflüssigkeit) herstellt und am selben Orte auch benützt, also Handelschlor und Chlorkalk, deren Wirkung wohl auch auf der Bildung von Hypochloriten beruht, ganz aus-

schaltet. Obwohl stellenweise damit ganz günstige Resultate erzielt sind, vor allem soll man reinlicher und bequemer arbeiten, und auch die Anschaffungskosten nicht allzuhohe sind, so ist die Frage doch noch zu sehr im Flusse, als daß man sich eine feste Meinung von ihr bilden könnte*).

Chlorate.

Kalium- und Natriumchlorat dienen ihres hohen leichtbeweglichen Sauerstoffgehaltes wegen ($KClO_3$ und $NaClO_3$) als Oxydationsmittel in der Farbenindustrie, in der Medizin, zum Zeugdruck und ferner zur Fabrikation der sogen. schwedischen Zündhölzer und zur Feuerwerkerei, auch hat man sie vielfach zu Sprengstoffgemischen verarbeitet, besonders bevor man das Nitroglyzerin resp. Dynamit anwandte. Das Natriumsalz ist leichter löslich und verdient deshalb in manchen Fällen den Vorzug. Man ging von Chlorkalk aus, der mit Kalisalzen umgesetzt wurde. Der Preis war damals abhängig vom Chlorkalk und dem aus Pottasche fabrizierten teuren Ätzkali und stellte sich in den sechziger Jahren auf etwa 500 Mk. per 100 kg. Nach den siebziger Jahren machte sich bereits der sinkende Preis des Chlorkalis aus Staßfurter Abraumsalzen stark geltend (ca 240 Mk. per 100 kg. 1874).

Ein bedeutsamer Fortschritt ist es dann, als man durch direkte Einleitung von Deaconchlor in Kalkmilch in jenen Jahren dazu übergeht, den Chlorkalk d. h. die erste Phase im Prozeß auszuschalten. Dieser Umstand und vermehrtes gegenseitiges Unterbieten (durch die Krise der Leblanc-Industrie hervorgerufen) drücken chlorsaures Kali bis 115 Mk. im Jahre 1890. Von 1890 an kommt auch hier der Einfluß der Elektrolyse hinzu. Damals wurde die mit Wasserkräften arbeitende Fabrik Vallorbes in der Südschweiz erbaut. Sie benutzte ein Verfahren der Franzosen Gall & Montlaur, das seinerseits heute bereits wesentlich übertroffen ist. Trotz dieser neuen Konkurrenz konnte aber anfangs eine Konvention, die damaligen Preise etwas erhöhen. Indessen, in dem Maße wie Umgehungen der ersten elektrochemischen Methode und neue Prinzipien patentiert wurden, unterlag dieser

*) Siehe auch K. Elbs, Fortschr. auf d. Geb. d. techn. Elektrochemie, Chem. Ztg. 04, S. 1038.

Artikel, der auf ausreichende Mengen von Rohmaterialien basiert ist, mehr und mehr den Einflüssen der neuen Produzenten in Schweden, Norwegen, Amerika, besonders aber in Staßfurt. Die Preise sanken bis auf 90 Mk. im Jahre 1898; heute stehen sie mit 75 resp. 95 Mk. so, daß auch die elektrolytischen Methoden in diesem Zweige kaum noch rentabel sind.

Salzsäure.

Bis vor 40 Jahren ließ man die beim Sulfatprozeß frei werdenden Salzsäuregase zum größten Teile in die Luft entweichen. Sie hüllten die Umgebung der Sodafabriken trotz 150 Meter hoher Schornsteine in Wolken und verpesteten die Atmosphäre. Um welche Mengen es sich dabei handelte, möge man daraus entnehmen, daß 100 kg Kochsalz nach den heutigen verbesserten Absorptionsanlagen 180—187 kg Salzsäure (97 % der Theorie) von hoher Konzentration 20° Bé ergeben, oder anders ausgedrückt, daß in einer kleinen Fabrik, die täglich 1000 kg Kochsalz verarbeiten würde, 625 kg Chlorgas zur Entwicklung kämen). So weit Bedarf war, wurde sie damals auf Chlorkalk verarbeitet und kostete 1861: 16 M. pro 100 kg. Mit Ausdehnung der Sodaindustrie waren die Verhältnisse derart unleidlich geworden, daß sich die englische Regierung 1863 genötigt sah, die berühmte, für die Alkaliindustrie äußerst wichtige Alkaliakte zu erlassen; in derselben wurde der Höchstgehalt der Abgase an Salzsäure auf 0,458 g per 1 cbm = ca. 5 % begrenzt. Die Alkaliwerke mußten daher ihre vorzüglichen Salzsäurekondensationsanlagen bauen, die nach dem Gegenstromprinzip arbeiten, so daß die an Salzsäure reichsten Abgasen mit nahezu gesättigter Salzsäurelösung in Berührung kommen, während die letzten ärmsten Gase von frischem Wasser überrieselt werden. Es kam dadurch so viel überschüssige Salzsäure zum Angebot, daß die Preise erheblich sanken, besonders da man damals noch keine Farbenindustrie, wie die heutige, besaß, die wachsende Quantitäten konsumiert. Im Jahr der Alkaliakte, 1863, notiert die Säure 12 M. per 100 kg. 1880 steht sie auf 10 M. Unterdessen beschränkt Solvays Einfluß mehr und mehr den Leblanc-Prozeß, so daß 1885, wo rohe Säure zwar nur neun Mark kostet,

doch ein lebhafterer Umsatz zu konstatieren ist: viel wurde verbraucht zu Zwecken der Kupferextraktion, der Chlorkalkgewinnung, der Darstellung von Chlor nach Deacon, zur Kalichloratfabrikation, sowie zur Reinigung der Knochenkohle der Zuckerraffinerien. Außerdem benutzte man beträchtliche Mengen von Salzsäure zum Aufschließen der Thomasschlacke, der man großes Interesse entgegenbrachte. Diesen „Dünger des armen Mannes", wie Dr. Frank etwas geringschätzig Thomasschlacke nennt, hielt man wegen seines hohen Eisen- und Schwefelgehaltes für ungeeignet, so ohne weiteres als Düngemittel zu dienen.

In dem Maße, wie sich die Fabrikation der Leblanc-Soda nach dem Chlorkalk richtet, verringert sich das Angebot an Salzsäure, von der immer größere Mengen in den Farbenfabriken verbraucht werden. 1888 kostet Salzsäure daher wieder 10 M., welchen Stand sie bis 1899 eingenommen hat. Abgesehen vom Leblanc-Prozeß stellt man seit 1890 Salzsäure in Leopoldshall her*), täglich ca. 100 Doppelzentner, doch kommt diese geringe Menge für die Preisbewegung kaum in Betracht; es ist nur bedauerlich, daß sich bisher kein Verfahren finden ließ, die in den 2—3 Mill. Doppelzentnern Magnesiumchloridlauge p. a. in der Staßfurter Industrie wegfließende Säure rentabel auszunützen.

Mit weiterem Zurückgehen des Leblanc-Prozesses dürfte an den Chemiker die Frage dringender herantreten, aus dem elektrolytischen Chlor Salzsäure zu fabrizieren. Es scheinen hier auch bereits zwei richtige Wege gefunden zu sein, erstens, indem man Chlor und Wasserdampf über glühende Kohlen leitet, wobei Kohlenoxyd, Kohlendioxyd (Kohlensäure) und Salzsäure entstehen, zweitens katalytisch bei Gegenwart von Holzkohle durch Einwirkung von Chlor auf elektrolytischen Wasserstoff, für den dann auch eine wirtschaftlich richtige Verwendungsart gefunden wäre. Heute, wo Salzsäure je nach Reinheit 7—12 M. kostet, ist diese Frage noch keine allzudringende, es unterliegt indessen keinem Zweifel, daß sie nötigenfalls richtig gelöst werden wird.

In der Salzsäure haben wir eines der wenigen chemischen Produkte, das seinen Wert behalten hat bezw. nicht so stark wie die meisten übrigen bei steigendem Bedarf entwertet ist, man muß berücksichtigen, daß es bereits 1863 einen Tiefstand in der Notierung von 12. M. erreicht hat, an der nicht mehr allzu viel zu reduzieren war.

*) Siehe auch unter Chlor.

Brom.

Das Brom findet sich in der Natur sehr verbreitet vor, aber nirgends in größerer Menge. Es begleitet das Chlor und kommt wie dieses nicht im freien Zustande, sondern in Verbindung mit Metallen (Bromide) vor. Im Jahre 1826 wurde es von Balard in Montpellier in der Mutterlauge der Meerwassersalinen gefunden und zu technischen Zwecken verwertet. Mit wachsendem Konsum begann man es als Nebenprodukt der Jodindustrie aus den Mutterlaugen der Tangaschen zu extrahieren. Später kam die Gewinnung aus überseeischen bromhaltigen Silbererzen hinzu.

Brom wirkt infolge seiner starken Reaktionsfähigkeit heftig auf den Organismus ein. Man verwendet es deshalb als solches in der Medizin nicht, sondern in Gestalt der milder wirkenden Bromide. Die spez. sogenannte Bromwirkung besteht in der Herabsetzung der Gehirn- und Nerventätigkeit, welche zum Schlafe disponiert*) **). Außerdem wird viel in der Industrie der organischen Verbindungen (Farben, pharmazeutische Präparate) zu Bromierungen, ferner zu photographischen Zwecken gebraucht.

1861 kostete es 16 M. per 1 kg. Infolge stark vermehrter Nachfrage stieg der Preis 1866, wo man nur erst aus jenen spärlich fließenden Quellen schöpfen konnte, auf 34 M., seinen höchsten Stand. Als Halogen, das sich im Meerwasser vorfindet, 0,007 Proz. gleich 60—70 g im Kubikmeter, muß Brom auch in den Staßfurter Salzen, diesem auskristalisierten Rückstand ehemaliger flacher Meere vorhanden sein. Die Staßfurter Endlaugen enthalten auch 0,2—0,5 Proz. Brom, gleich 3 kg in einem Kubikmeter. Den Versuchen von A. Frank, desselben Gelehrten, dessen wir unter Salzsäure erwähnten, ist es dann zu danken, daß man 1866 dort eine Anlage zur Bromgewinnung aus den Chlormagnesiumlaugen einrichten kann. Man verfährt in der Weise, daß man in die herabrieselnde Lauge freies Chlor einleitet, wodurch Brom ausgetrieben wird (durch Chlor ersetzt) oder indem man ähnlich wie bei der Chlorfabrikation mit Braunstein arbeitet.

Unter solchen veränderten Produktionsverhältnissen sank der Preis 1868 auf 16,50 M. In demselben Jahre fand man dann

*) H. Erdmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie, S. 303.

**) Fränkel, Arzneimittelsynthese.

die Pittsburger bromreichen Salzlager, zu denen später noch die Fundstätten in Virginien und Ohio getreten sind.

Welchen Einfluß die junge deutsche Produktion bereits 1869 auf den Markt ausübte, sieht man am besten daraus, daß, als damals eine der Staßfurter Fabriken Reparaturen halber den Betrieb unterbrechen mußte, die Bromnotierungen auf 18 M. stiegen. Von da an gehen die Preise ständig zurück, wohl hauptsächlich unter dem Einfluß amerikanischer Überproduktion (6 M. per 1 kg 1879) trotz wachsenden starken Verbrauches der Eosinfabrikanten. Die Staßfurter und amerikanischen Produzenten suchen sich jetzt gegenseitig vom Markt zu verdrängen und drücken den Artikel bis auf 4,50 B. 1892/93. Dann einigt man sich und die seitdem tadellos funktionierende Koalition hat einen durchaus zu billigenden Preisstand von 6 M. bis heute durchsetzen können*).

In neuester Zeit ist zu den bisherigen Darstellungsmethoden die Elektrolyse getreten, die Brom aus angereicherten Mutterlaugen, nach Art der Chlorelektrolyse ausscheidet. (Der Strom setzt das Brom vor dem Chlor in Freiheit). Da sich dieselbe aber in Händen der bisherigen Hauptproduzenten befindet, so dürfte ihre etwaige Verbilligung der Gestehungskosten von der Konvention absorbiert werden und kaum in den Marktpreisen zum Ausdruck kommen. Der Jahresbedarf an Brom beträgt ca. 900 t, wovon zwei Drittel von Deutschland gedeckt werden. Die Fabrikation ließe sich noch bedeutend vergrößern, wenn die Nachfrage wachsen würde. Die alte Bromgewinnung aus Tangaschen wird nicht mehr ausgeübt.

Jod.

Da Jod ein Artikel ist, dessen Produktion leicht zu überschauen ist, weil nur wenige Plätze in Betracht kommen, an denen es zu gewinnen, andererseits aber dasselbe zu medizinischen und industriellen Zwecken unentbehrlich ist, so eignet es sich wie nur wenige andere Chemikalien zu Preistreibereien und Produktionsregulierungen durch ein Syndikat. Es ist deshalb im gewissen Sinne ein richtiger Outsider unserer Untersuchung, insofern als

*) Der Preis des amerikanischen Broms stellte sich am Produktionsorte für 1 kg auf wenig mehr als 2 M. Es wurden produziert 1903 : 598 500 ℔ im Werte von 167 580 Doll. (Chem. Ztg. 1904, S. 1163).

es hauptsächlich künstliche Machenschaften sind, die den Preis, der 1861 auf 24 M. per 1 kg stand, 1900, trotz der verschiedenartigsten Verbesserung der Fabrikationsverhältnisse, auf 27,50 M. halten. Wir verweisen aus diesen Gründen speziell für Jod auf die Grauerschen Untersuchungen, in denen das Thema zur Genüge behandelt ist. Hier sei noch folgendes erwähnt.

Jod wurde ursprünglich als Nebenprodukt der alten Tangindustrie in Frankreich, Schottland und Norwegen gewonnen. Tangaschen waren zuerst die Quelle für Soda und Pottasche, dann für Chlorkali, zuletzt als die Staßfurter Industrie sich auch dieses Gebietes bemächtigte, das Ausgangsmaterial für Jod. Da es sich nicht lohnte, in geschlossenen Gefäßen zu veraschen, so ging bei den primitiven Arbeitsmethoden viel Jod durch Verflüchtigung verloren.

Ende der 60er Jahre beginnt man Jod aus den Mutterlaugen in den Salpetersiedereien Chiles zu extrahieren, aber da bald nachher der Bedarf stark zunahm (Jodkali, Jodoform, Farbstoffe), so konnte ein Londoner Bankhaus den Jodpreis 1872 auf seinen höchsten Stand 102 M. per 1 kg treiben. In der Folgezeit erleben wir große Schwankungen, die

1. durch außerordentlichen wechselnden Bedarf hervorgerufen werden,
2. dadurch, daß die Konvention auseinander geht, resp. neue Konkurrenz maßgebend wird.

Heute wäre Chile imstande, mehr als den Gesamtbedarf der Erde zu decken, trotzdem führt Norwegen noch (1896) 3 Mil. kg, Tangasche zu 10 d. per kg zwecks Jod-Extraktion aus.

Seit einigen Jahren ist auch Japan in die Reihe der Jodproduzenten getreten, es verarbeitet einen Teil seiner reichen Tangvorräte nach der altbekannten Arbeitsweise in der Hausindustrie; unter diesem neuen Druck bewegten sich die Preise seit 1900 wieder abwärts und die Konvention würde zur Abwechslung wahrscheinlich wieder einmal auseinandergefallen sein, wenn der ostasiatische Krieg jene Quellen augenblicklich nicht etwas verstopft hätte und damit eine stärkere Nachfrage an den andern Produktionsorten veranlaßt hätte.

Phosphor.

Phosphor wird vor allen Dingen zur Zündholzfabrikation benutzt, außerdem verwendet man ansehnliche Mengen zur Darstellung von Phosphorchlorid (zu Zwecken der organischen Synthesen), Phosphorsäure und unterphosphorsauren Salzen. Große Bedeutung für den Phosphormarkt haben die zum Armatur-, oder anderem Gebrauche hergestellten Phosphorbronzen, deren Fabrikation sich immer mehr erweitert; man wendet sie dort an, wo an Bronze die Anforderung hoher Festigkeit gestellt wird.

Trotz dieser Erweiterung seiner verschiedenen Verwendungsarten ist indessen die Zündholzindustrie bisher diejenige, die die größten Quantitäten konsumiert, und mit Entwicklung dieses Industriezweiges hat auch erst die Fabrikation des Phosphors an Bedeutung gewonnen. 1897 schätzte man die Weltproduktion auf 1,500,000 kg, davon konsumierte Deutschland 200,000 kg Phosphor. Im Jahre 1898 fabrizierte man in Deutschland gegen 90 Milliarden Stück Zündhölzer, davon noch 36 Milliarden mittelst weißem Phosphor.

Das allgemeine Zündmittel, war im Anfang des 19. Jahrhunderts in den Kulturländern noch Zunder, nebst Stahl und Feuerstein. 1823 kam Döbereiners Zündmaschine in den Handel (ausströmendes Wasserstoffgas verdichtet sich auf Platinschwamm als Kontaktmasse und entzündet sich dadurch, anal. den heutigen Gasselbstzündern), doch war dieser Apparat zu unhandlich. Bereits 1812 wurden vereinzelt die Tunkfeuerzeuge gesehen: chlorsaures Kali, Zucker und Schwefel an den Köpfen der Hölzchen, die beim Eintunken in schwefelsäuregetänkten Asbest entflammten. 1832 benutzte man die ersten Reibzündhölzchen mit Kalichlorat und Schwefelamtimon, die aber zu leicht explodierten; im selben Jahre tauchen dann auch Phosphorzündhölzer auf und verbreiten sich ihrer Zweckmäßigkeit wegen rasch, da man Phosphor schon seit der Mitte des 17. Jahrhunderts als einen der interessantesten Körper kannte und schätzte. 1848 verbessert schließlich der Deutsche Böttger die alten phosphorfreien Reibzündhölzer durch Zusätze so, daß sie sich nur noch an einer Reibfläche aus ungiftigem, wenig entzündlichem roten Phosphor entflammen. Damit waren die Sicherheitszündhölzer erfunden. In großen Massen kamen sie bald von Schweden, das in seinen Aspen ein geeignetes Zündhölzchenholz

besitzt, in den Handel. Heute haben sie immer mehr die gewöhnlichen Phosphorzündhölzer zurückgedrängt, namentlich im feineren Konsum.

Bis gegen Ende der siebziger Jahre konnte die englische Firma Albright & Wilson in Oldbury, die auch heute noch die größte Phosphorfabrik ist, ein unbeschränktes Monopol behaupten. Man stellte den Phosphor aus Knochenasche her; man zerlegt dieselbe in Schwefelsäure, entfernt den entstandenen Gips, dampft die Lösung, die aus Monocalciumphosphat und Phosphorsäure besteht, ein, behandelt den Syrup mit Kohlepulver, wodurch die Phosphorsäure reduziert wird und destillirt dann den entstandenen Phosphor aus Tonretorten ab. Man gewinnt so indessen nur einen Teil des in den Knochen vorhandenen Phosphors. Unter der Herrschaft jenes Monopols stellten sich die Preise 1861 auf 7 M. per 1 kg weißen Phosphor, die rote Modifikation (durch Erhitzen von weißem Phosphor unter Luftabschluß dargestellt) ist stets entsprechend teurer, da sie einen größeren Aufwand an Arbeit verlangt: 1861 kostete sie 11,20 M. per 1 kg. Infolge österreichischer Konkurrenz, die aber wegen schlechter Ausbeute 1873 den Betrieb einstellte, gingen die Notierungen von den sechsziger Jahren an, langsam zurück, 1871 waren sie für das weiße Produkt bis auf 5,20 M. gesunken.

Um die siebziger Jahre stellte die österreichische Regierung Versuche mit neuen Geschützen aus Phosphorbronze an; hierauf und auf den späteren wachsenden Bedarf als man zur Einführung jener Geschütze schritt, stützte sich eine Spekulantengruppe, die die Preise 1874 bis auf 8 M. treiben konnte.

Ende der siebziger Jahre versuchen französische Firmen das Rohmaterial für Phosphor, die Knochenasche, mit Erfolg durch Mineralphosphate aus Algier zu ersetzen. Damit ist das englische Monopol durchbrochen, und die Preise auf dem Weltmarkt sinken (5 M. 1881). Diesen Stand konnte dann eine Konvention bis 1890 fixieren, in welchem Jahre er infolge russischer Konkurrenz weiter zurückgeht.

Die Elektrochemie, die auf so manchem der bisher berührten Gebiete, Veränderungen geschaffen hat, wird 1896 auch auf Phosphor angewandt, zuerst an den Niagarafällen. Es handelt sich dabei aber um keine Elektrolyse, sondern lediglich um die Wärmewirkung des elektrischen Stromes. Man destiliert Phosphor aus einem Gemenge von Tricalciumphosphat, (Mineralphosphat) Kohle und reinem Quarzsand mit Hilfe des Flammbogens, den

man, um ihn handlicher verwenden zu können, im sog. elektrischen Ofen auf das Gemenge einwirken läßt. Es ist dies der von Moissan zuerst angewandte Ofen, der heute vielfach z. B. zur Fabrikation von Calciumcarbid, Karborund etc. benutzt wird. Das neue Verfahren gibt gegenüber der alten Methode eine nahezu theoretische Ausbeute, da aller Phosphor des Rohmaterials gewonnen wird, während früher ein sehr großer Teil als Calciumphosphat zurückblieb.

Dieser Umstand und der, daß Japan, welches früher ein starker Konsument von Phosphorzündhölzern war, heute selber große Quantitäten schlechter, sehr billiger Zündhölzer zum Export bringt, sind der Grund, daß der Preis, der infolge künstlicher Regulierung 1892—94 sich noch einmal auf 6 M. erhob, langsam aber stetig gesunken ist, sodaß weißer Phosphor heute ca. $3^1/_2$—4 M. roter 5—$5^1/^2$ M. kostet. Dadurch daß nun im Jahre 1903 die deutsche Regierung die Darstellung von gewöhnlichen Phosphorzündhölzern untersagt hat, weil sich in den betr. Fabriken die Phosphornekrose unter den Arbeitern nicht ausrotten ließ, dürfte der Phosphor einer nicht zu unterschätzenden Krise entgegengehen, besonders weil noch von Zeit zu Zeit die Fabrikation in dem einen oder andern neuen Werke, das über Wasserkräfte verfügt, aufgenommen wird. Der größte Teil unseres heute konsumierten Phosphors wird mit Hilfe des elektrischen Ofens gewonnen. Die Preise haben die untere Grenze der Rentabilität nahezu erreicht, möglich ist es, daß dieser Punkt, wie so häufig, zu einer Konvention führen wird.

Salpeter, Salpetersäure, Ammoniak und Stickstofffrage.

Salpeter, Salpetersäure. Vor der Entdeckung der Natronsalpeterlager in Chile stammte aller Salpeter (Kalisalpeter) aus den sogenannten Salpeterplantagen, die man in Ägypten, Südfrankreich, Spanien, Ungarn, aber auch in nördlichen Ländern, wie Preußen und Schweden, vor allem jedoch in Ostindien betrieb. Seit, durch die Erfindung des Schießpulvers, die Bedeutung der regulären Heere für die Staaten ständig gewachsen war, stellte es sich mehr und mehr als unumgängliche Notwendigkeit heraus, über geeignete Salpeterquellen zu verfügen. Die Salpeterplantagen wurden daher auf alle mögliche Weise unterstützt, und der Handel mit Sapeter war damals meist ein Regal der Landesfürsten *).

*) O. Thiele, Die mod. Salp. Frage und ihre vorauss. Lösung, Tübingen 04.

In Ostindien beschäftigt man sich auch heute noch mit der einen recht kümmerlichen Gewinn bringenden Darstellung von Plantagensalpeter.

1892—1893 wurden noch 20000 Tonnen Kalisalpeter von dort ausgeführt, zur Hälfte nach China, ein Drittel nach Großbritannien und der Rest nach Amerika.

1900 aber nur noch 10000 Tonnen Kalisalpeter.

Zum Zweck der Darstellung dieses natürlichen Salpeters mengt man lockere Erde mit Reisig, Kalk, Kali und stickstoffreichen Abfällen (Blut, Jauche, Fleisch). Durch fleißiges Umschaufeln setzt sich die Masse unter den Einfluß der Fermente von Nitrit- und Nitratbakterien zu Kalisalpeter um, der oft an der Oberfläche in Form kleiner Kristalle ausblüht. Nach monate- bis jahrelangem Lagern laugt man die Masse aus und reinigt sie durch Umkristallisieren.

Als Hauptbestandteil des Schwarzpulvers (der Bedarf der Schwefelsäurefabrikation in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts fiel nicht stark ins Gewicht) stand dieser Kalisalpeter, der lange Jahre hindurch eines der wichtigsten Handelsobjekte der Ostindischen Kompagnie war, hoch im Preise. Dann entdeckte im Jahre 1821 Mariano de Rivero*) die chilenischen Salpeterlager.

An der Westküste von Chile (an der Grenze von Peru) erstrecken sich in einer Ausdehnung von 120 Meilen, unter einer dünnen schützenden Tondecke, ein halb bis vier Meter mächtig, jene Salpetererden (Caliche). Neben geringen Beimengungen von Kochsalz, Kalisalpeter, dem für die Pflanzen schädlichen Perchlorat und Jodverbindungen (siehe Jod), enthalten sie 15—65 Proz. Natronsalpeter, $NaNO_3$. Mit Rücksicht auf den Jodgehalt nimmt man an, daß diese Salpeterbildungen in dem fast regenlosen Klima auf Verwesung ausgeworfener Seepflanzen, vielleicht unter Mitwirkung von Guano zurückzuführen sind. Man extrahierte die Salpetererde anfangs recht primitiv und berücksichtigte nur die reicheren Funde. 1825 gelangte die erste Schiffsladung von Chilesalpeter (1000 t) nach Europa; man beabsichtigte das Produkt auf Schießpulver zu verarbeiten, da aber Natronsalpeter sehr hygroskopisch ist, so gelang das nicht und man wußte nichts besseres mit der Ladung anzufangen, als sie ins Meer zu versenken. Dann kam man erst 1830 wieder auf Chilesalpeter zurück, um ihn für die chemische Industrie zu verwenden.

*) Lunge, Handbuch der Sodafabrikation I.

Von 1830 an (935 t) ist der Export ständig gestiegen.

1860	:	68 500 t
1870	:	125 000 t
1880	:	225 000 t
1890	:	1 025 000 t
1900	:	1 432 000 t

indem es mehr und mehr möglich war, fremdes Kapital für die Ausbeutung zu interessieren und dadurch bessere Einrichtungen anzuschaffen, sowie die Verwendungsarten für Natronsalpeter mannigfach zu erweitern.

Mitte der fünfziger Jahre begann man durch Umwandlung, zuerst mit Kalilauge, aus Natronsalpeter, den Kalisalpeter zu fabrizieren (Konvertverfahren), später verwandte man die billigere Pottasche statt der Kalilauge und heute benutzt man ausschließlich Chlorkali und zwar genügt das gewöhnliche 80%ige Staßfurter Salz.

In dem Maße, wie man diese Methoden einführte, verlor die ostindische Produktion an Bedeutung (seit Benutzung der Staßfurter Kalisalze zum Konvertverfahren konnte der Sieg des Natronsalpeters über Kalisalpeter auf der ganzen Linie als entschieden angesehen werden) und die Preise des Kalisalpeters schlossen sich mit geringen Schwankungen den unter dem Einflusse von Konkurrenz und rationelleres Arbeiten sinkenden Preisen des Natronsalpeters an. Da uns nicht die entsprechenden Angaben für Rohsalpeter zur Verfügung standen, so geben wir hier die Notierungen der Qualität „$NaNO_3$ purum“ an, die infolge größeren Aufwandes an Arbeit natürlich viel teurer ist als das Rohprodukt, aber die Preisentwicklung ebenso gut erkennen läßt.

Man zahlte 1862 dafür 260 M. per 100 kg 1867: 140 M. und 1872 bloß noch 105 M. Um 1871 betrugen die Gestehungskosten des Chilesalpeters bis zur Einfuhr nach europäischen Häfen 17,80 M. per 100 kg, die Marktpreise jener Jahre 24—32 M. (Rohsalpeter) je nach den Konjunkturen (Lunge a. a. O.).

Seit der Durchführung des Konvertverfahrens wurde also Kalisalpeter das sekundäre Salpeterpräparat, seine stark gesunkenen Preise schließen sich eng an die der entsprechenden Qualitäten des Natronsalpeters an. Seine Bedeutung für den Handel läßt mehr und mehr nach, besonders seit 1867 Nobels Dynamit eingeführt wird und später das Schwarzpulver immer mehr durch das Nitrozellulose-Pulver verdrängt wird. Letztere Verände-

rungen haben auf den Gesamtbedarf an den Salpeter keinen reduzierenden Einfluß gehabt, da an Stelle des früher benutzten Kalisalpeters lediglich die aus Natronsalpeter zu Nitrierungszwecken fabrizierte Salpetersäure getreten ist.

Salpetersäure gewinnt man durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chilesalpeter, sie ist deshalb genötigt, den Bewegungen des Salpeters in gewissen Grenzen (Modifikation durch Schwefelsäurepreise) zu folgen. 1861 kostete Acidum nitricum crud. 40° Bé 85 M. per 100 kg, 1870: 75 M., 1880: 65 M., 1890: 55 M., 1900: 45 M. Ingenieur- und bergmännisch-technische Arbeiten haben abgesehen vom Kriegsbedarf den Konsum an Sprengstoffen gegen früher stark erweitert.

Bei weitem aber die Hauptmenge an Chilesalpeter verbraucht die Landwirtschaft zu Düngerzwecken.

Gesamtkonsum an Chilesalpeter in Deutschland

1902: 452,260 t. Wert ca. 90 Mill. M.
davon wurden verbraucht für Kalisalpeter 16,000 t
„ Salpetersäure 100,000 „
in der Landwirtschaft 340,000 „

Der außerordentlich gewachsene Bedarf der Landwirtschaft an Chilesalpeter ist zurückzuführen

1. auf die Steigerung der Intensität (vor allem verbraucht der starke Rübenbau in Deutschland gewaltige Mengen, wie denn infolge seiner Einschränkung auch der Konsum in den allerletzten Jahren etwas nachgelassen hat).
2. auf die Abnahme des Guanoimportes.

Seit 1872 sind dann die Preise des Salpeters, wenn auch nicht allzuviel, weiter gesunken

1882: 100 kg $NaNo_3$, Qual. purum, 100 M.
1892: 100 „ „ „ 95 „
1900: 100 „ „ „ 75 „

Natr. Salpeter tech. Prod. dagegen notiert bloß 31 M. im Jahre 1904.
technischer Kalisalpeter 44 „ „ „ 1904.

Seit 1884, wo der Preis für den heute zweitwichtigsten stickstoffhaltigen Dünger, das Ammoniumsulfat, auf ein Niveau gesunken ist, daß es mehr als Surrogat des Chilesalpeters herangezogen werden kann, sind die Preise von Ammoniumsulfat mit

ihrer sinkenden Tendenz nicht ohne Einfluß auf Salpeter geblieben*).

Schwefelsaures Ammoniak. Die Hauptmenge des Ammoniaks wird in Form von Ammoniumsulfat heutzutage von der Landwirtschaft als geschätztes, stickstoffhaltiges Düngemittel konsumiert. Außerdem verwendet man die Base resp. ihre Salze in der Färberei, dem Zeugdruck, zur Wollwäcberei, zur Ammoniaksodafabrikation, zur Darstellung mancherlei chemischer Präparate und für Kältemaschinen; zu letzterem Zwecke ist es in den Tropen unersetzlich, während unter unserem Klima vielfach die Kohlensäuremaschine an Stelle der Ammoniakmaschine tritt.

Man gewinnt das Ammoniak heute fast ausschließlich bei der trockenen Destillation der Kohlen (Gasfabrikation, Kokerei) als Nebenprodukt. Die Kohle enthält 1—2 Proz. Stickstoff, wovon aber nur ein kleiner Teil als Ammoniak gewonnen wird: ein bis zwei Drittel des Stickstoffes bleiben in den Koks zurück, ein Teil entweicht als Stickgas, ein kleiner Rest geht in Cyan- und organische Ammoniakverbindungen über. Von ihrem Stickstoffgehalt geben als Ammoniakgas verschiedene Kohlensorten:

	Westfäl. Kohle I.	Westfäl. Kohle II.	Saar	Englische
in Prozenten	11,9	14,1	15,9	11—17

Im Durchschnitt entwickeln sich auf 100 kg Steinkohle 0,2 kg Ammoniakgas (NH_3) oder 1 kg schwefelsaures Ammoniak ($(NH_4)_2SO_4$). In Schottland erhält man außer aus Steinkohle bei der Destillation von bituminösen Schiefern, Braunkohle und Torf kleinere Quantitäten Ammoniak.

1861 stellte sich der Preis für Ammoniumsulfat auf 57 M. per 100 kg. In den 60er Jahren kamen die Ammoniaksalze ihres Preises wegen nur für den chemischen Gebrauch in Frage, erst mit dem rapiden Aufblühen der Zuckerindustrie gegen Ende der 60er und in den 70er Jahren schenkten ihm auch die landwirtschaftlichen Kreise in Deutschland und Frankreich erhöhte Aufmerksamkeit. Durch Solvays Ammoniaksodaverfahren tritt als neuer Konsument die Sodaindustrie hinzu, von ihr gerade versprachen sich Enthusiasten eine gewaltige Steigerung der Preise.

*) Die Salpeterfelder sind heutzutage von London und Hamburg aus sozusagen mit Kapital übersättigt, man sucht die Produktion unter allen Umständen zu erweitern um Rentabilität zu erzielen. Es ist dies der Hauptgrund, daß Salpetetkonventionen noch nicht von längerer Dauer gewesen sind.

Da daß Ammoniakverfahren aber erst dadurch besonders lebensfähig wurde, daß man das Ammoniak bis auf geringe Verluste in den Sodaproceß zurückführen lernte, so sahen sich die Interessenten hierin getäuscht; wie denn auch 1885 erst 9000 Tonnen Ammoniak zu Zwecken der Sodafabrikation verbraucht wurden.

1871 notierte Ammoniaksulfat, das von 1861 an nur wenig geschwankt hatte, wiederum 57 M. und sank dann, trotz einigen Verbrauches in der Landwirtschaft, unter dem Einfluß der sich mehr und mehr ausdehnenden Gasbeleuchtung bis zum Jahre 1881 auf 52 M.

Nun begann damals das elektrische Licht vielfach die Stelle des Gases zu vertreten: Fachleute sahen im Geiste bereits Gas- und Petroleumlicht aus dem Gebrauch verschwinden und tatsächlich war die Frage für den Gastechniker nicht ohne Bedenken; es würde damit selbstverständlich auch die Ammoniakproduktion zurückgegangen sein, und die Solvay-Leute dachten darüber nach, wie es dann für sie möglich wäre, neue Ammoniak-Quellen zu erschließen. Die spätere Einführung des Auerlichtes, das unter unseren Verhältnissen auch heute noch das billigste Beleuchtungsmittel ist, hat all jenen Befürchtungen den Boden abgegraben.

In den Kokereien der Kohlenreviere, die den Koks für den Hochofenprozeß fabrizieren, beginnt man sich im Anfang der achtziger Jahre auch etwas mehr um die Nebenprodukte zu bemühen (Bedarf der Farbenfabriken); zuerst ist es Hüssener in Gelsenkirchen, der 1881 seine Öfen auf die Nebenprodukte: Teeröle, Ammoniak umbaut. Da sich das Prinzip bewährt, so führt man es schnell allerwärts ein, große neue Mengen Ammoniak kommen auf den Markt, und 1883/1884 sinken die Preise für Ammoniumsulfat infolgedessen von 50 auf 45 M. Ammoniak ist jetzt in seinen geringeren (techn.) Qualitäten, für die wir keine genauen Preisnotierungen aus jenen Jahren auftreiben konnten, in der Lage mit Natronsalpeter in Wettbewerb zu treten; ihre Preise gehen von da an mehr und mehr als Surrogatnotierungen abhängig, nebeneinander her. England produzierte 1883: 75000 Tonnen Ammoniak, 1886: (neue Nebenprodukte-Öfen) 110000 Tonnen.

Es ist klar, daß unter den so veränderten Verhältnissen der Solvay-Prozeß mit seinem mäßigen Bedarf ohne Einfluß blieb. Wenn dann die Preise weiter sanken und 1891 bloß 33 M. notierten, so liegt dies neben der stark gestiegenen Produktion auch am stetigen Rückgang der Chilesalpeterpreise. Ihren bisher tiefsten

Stand erreichten die Ammoniumsulfatpreise mit 25 M. im Jahre 1899, wo auf der einen Seite der schwächere Konsum der Landwirtschaft (Krise), auf der anderen Seite die erhöhte Produktion der Kokereien infolge günstiger Lage der Eisenindustrie, steht.

Stickstoff-Frage. Es dürfte hier am Platze sein, näher auf die Eigenschaften des Ammoniumsulfates und des Chilesalpeters als stickstoffhaltige Düngmittel einzugehen, und die Aussichten der Stickstoffrage in der Landwirtschaft und Industrie — da von ihr doch eine eminente Beeinflussung der Preise ausgehen könnte — kurz zu besprechen.

Vor dem Chilesalpeter war Guano derjenige Stoff, der, soweit der Stallmist nicht ausreichte (Liebigs Forschungen), hauptsächlich als stickstoffhaltiger Dünger in Frage kam. Mit der Erschöpfung seiner Vorräte wächst dann der Bedarf an Chilesalpeter, den man durch Kalisalze und Phosphate ergänzt, immer mehr. In den siebziger Jahren mit ihren sinkenden Ammoniumsulfatpreisen (1874: 34 M.) tritt hierzu, anfangs noch unbedeutend, das Ammoniaksalz. Zuerst verwendet man es dort, wo seine spezifische Wirkung günstiger ist als die des Chilesalpeters, also zur Herbstdüngung, zu Kartoffeln und auf nassem Boden.

Julius Kühn, der Altmeister landwirtschaftlicher Wissenschaft in Deutschland pflegt das Wertverhältnis von Ammoniak- und Salpeterstickstoff wie 90 zu 100 anzugeben, so daß heute Ammoniumsulfat ziemlich allgemein in der Lage ist, mit dem Chilesalpeter zu konkurrieren (schwefelsaures Ammoniak roh 21 Proz. Stickstoff, per 100 kg 20—24 M., Chilesalpeter roh 15—16 Proz. Stickstoff, 18—20 M. per 100 kg).

Der Preisunterschied wird durch den höheren Stickstoffgehalt des schwefelsauren Ammoniaks verringert, während hinwiederum die bessere Wirkung zu Gunsten des Chilesalpeters spricht. Im ganzen kann man sagen, daß zu Düngzwecken Ammoniakstickstoff heute noch um ein geringeres teurer bezahlt wird als Salpeterstickstoff.

Bis jetzt ist Chilesalpeter die Hauptstickstoffquelle der Landwirtschaft geblieben und man hat daran mit einiger Beunruhigung gedacht, als von autoritativer Seite der Zeitpunkt der Erschöpfung der chilenischen Salpeterstätten auf etwa 1925 angegeben wurde. Dem ist nun folgendes entgegen zu halten.

Während es früher nicht möglich war, Erden, die weniger als 10 Proz. Natronsalpeter enthielten, rationell zu verarbeiten,

wird seit kurzem in Chile ein Patent ausgebeutet, nach dem es angängig sein soll, sogar unter Verbilligung der Produktionskosten, die Caliche auszulaugen, die weniger als 5 Proz Natronsalpeter enthalten. Das Verfahren soll sich gut bewähren und es würden dadurch gewaltige Mengen Salpeter disponibel werden. Man hat berechnet, daß infolgedessen die Zeitdauer der Erschöpfung um das Fünffache hinausgeschoben würde, indem man jetzt im Stande wäre, Geröllschutt und Abraum aufs Neue einer Durcharbeitung zu unterziehen.

Ferner kommt in Betracht, daß, seitdem man sich erst vor wenigen Jahren auf die Suche nach neuen Salpeterfeldern begeben hat, es bereits gelungen ist, teilweise reiche Funde zu machen z. B. in Texas, an der Pazifischen Küste (Death Valley in Kalifornien), daß man ferner Salpetervorkommen in Südafrika nachgewiesen hat, so das also auch in dieser Richtung auf Ersatz bestimmt zu rechnen ist.

Es ist außerdem zu bedenken, daß die heutige Methode der Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak geradezu als ein Raubbau unter den Gaben der Natur zu betrachten ist. Die Produktion von Ammoniumsulfat betrug 1901 in

England	220 000	Tonnen	
Deutschland . . .	130 000	„	(davon 100 000 Tonnen
Frankreich . . .	38 000	„	aus Kokereien)
Übriges Europa . .	75 000	„	
Vereinigte Staaten .	60 000	„	
	523 000	Tonnen	

Würde man nur in Deutschland alle Kohlen, ehe sie verbrannt werden, Verkoken, so würde man bei 1 Proz. Ausbeute 1 Million Tonnen Ammoniumsulfat gewinnen und falls es sich ermöglichen liesse, allen Stickstoff der Kohle in Ammonik überzuführen, so würde sich diese Menge auf das 5—6fache steigern lassen. Gegen solche Quantitäten müssten die gesamten stickstoffhaltigen Kunstdünger, sowohl der jährlich in Deutschland verbrauchte Chilisalpeter (400 000 Tonnen) als auch das Ammoniumsulfat (100 000 Tonnen) zurücktreten, selbst wenn man den Guano (50 000 Tonnen) mitrechnen wollte.

Man könnte dem andrerseits erwidern, daß das Ammoniak als Nebenprodukt anderer Industriezweige, von diesen abhängig ist und daher seine Produktion nicht selbständig erweitern kann.

Wir verweisen deshalb auf eine kleine Abhandlung*) die Professor Ostwald im Mai 1903 im Leipziger Tageblatt veröffentlicht hat und zitieren wörtlich (nach Thiele**)), weil die Perspektive, die dort eröffnet wird, so bedeutungsvoll ist, daß wir nichts aus derselben vorenthalten möchten.

„Die Steigerung der Ausgiebigkeit dieser Quelle (gemeint ist der gebundene Stickstoff der fossilen Kohlen) hängt also davon ab, daß noch andere Verwendungen der Kohle gefunden werden, bei denen eine vorangehende Vergasung notwendig oder lohnend ist. Eine solche ist durch die neueste Entwicklung der Gaskraftmaschinen gegeben. Während bisher die von der Industrie benutzte mechanische Arbeit mit Hilfe der Dampfmaschienen erzeugt wurde, deren Kesselfeuerung auf unmittelbarer Verbrennung der Kohle beruht, beginnt diese gegenwärtig durch die Gaskraftmaschine verdrängt zu werden, für welche neben dem Fortfall des gefährlichen und viel Raum beanspruchenden Dampfkessels noch der erheblich größere Nutzeffekt an erzielter Arbeit spricht. Bei dieser Anwendung nun bietet sich Gelegenheit, die erforderliche Vergasung der Kohle so zu leiten, daß der vorhandene Stickstoff wenigstens zum Teil in gebundener Form, d. h. als Ammoniak, gewonnen wird."

„Überlegt man, daß für die Fortleitung und Verteilung der mechanischen Arbeit nichts geeigneter ist als die Zwischenherstellung elektrischer Energie, so übersieht man, daß schon mit den gegenwärtig verfügbaren Mitteln ein ganz wesentlicher Umschwung in der äußeren Gestaltung der Industrie und damit in der der Städte erzielt werden kann. Wenn an der Peripherie der Stadt Zentralen errichtet werden, in denen die Kohlen zuuächst vergast und dann mittelst Gasmaschinen zur Erzeugung von elektrischem Strom verwendet werden, den man in die Stadt leitet und dort in mechanische Arbeit verwandelt, so fällt damit der größte Teil des Kohlenbedarfs im Innern der Stadt fort und damit hört der größte Teil der Rauchbelästigung auf, zumal die Gaskraftmaschine überhaupt keinen Rauch giebt. Nur die verhältnismäßig kleine Menge des Brennmaterials, dessen Energie direkt als Wärme verbraucht wird, also wesentlich das Heizmaterial, käme in Gestalt von Kohle in die Stadt und selbst

*) Vgl. auch W. Ostwald, Stickstoff, Lebensfrage (Abhandlungen ersch. 1904 bei Veit & Co, Leipzig).

**) O. Thiele, Die mod. Salp.-Frage etc., Tübingen 04.

dieser Anteii ließe sich durch die Herstellung und Abgabe von wohlfeilem Heizgas, unter Umständen auch durch Einrichtung von Heizzentralen, auf einen geringen Bruchteil einschränken. So würde endlich eine vollkommene naturgemäße Entwicklung der Technik dazu führen, einen Teil der schweren Schäden, unter denen sie die Bewohner großer Städte leiden macht, wieder zu beseitigen.

„Es tritt selten genug ein", fährt er fort, „daß durch Vorteile, welche eine Gruppe der Bevölkerung erfährt, auch noch gleichzeitig die andern Gruppen gewinnen. Hier aber würde ein solcher Fall vorliegen: zu der gesteigerten Befriedigung gesundheitlicher Forderungen in den Städten würde sich nicht nur die Beseitigung der Gefahr gesellen, daß der Landwirtschaft ihr wichtigstes Hilfsmittel, der gebundene Stickstoff, durch eine Preissteigerung des Chilesalpeters entzogen wird*), sondern es wäre sogar gegründete Hoffnung vorhanden, daß der Stickstoffpreis fällt und eine gesteigerte Intensität der heimischen Landwirtschaft ermöglicht wird. Überlegt man nämlich, daß England mit seinem ungeheuren Kohlenverbrauch voraussichtlich schon wegen der Rauchfrage den gleichen Weg gehen wird, daß aber die entsprechenden Ammoniakmengen dort nicht von einer ausgedehnten Landwirtschaft aufgenommen werden können, weil es keine mehr giebt, so läßt sich absehen, daß auch von daher weitere große Mengen Ammoniak auf den deutschen Markt geworfen werden, die den Preis des Stickstoffs noch weiter erniedrigen müssen. Schon jetzt geht der größere Teil des in England aus den Gasfabriken usw. gewonnenen Ammoniaks nach Deutschland, um als Düngemittel verwendet zu werden"

Wenn sich nun auch die Ostwaldschen Ausführungen sobald nicht verwirklichen werden, so kann man sie jedenfalls aber als Ziele ansehen, die nicht unerreichbar sind.

Doch kehren wir wieder zu unserem engern Thema zurück und wir werden gleich sehen, daß auch Fortschrittte auf anderen Gebieten dazu beitragen dürften, der Landwirtschaft die Sorge des Stickstoffmangels abzunehmen. Schon lange kannte man die Eigenschaft der Leguminosen, den Kulturzustand des Bodens zu verbessern und benutzte deshalb bereits frühzeitig die Lupine als Gründüngungspflanze. 1886 konstatierte Hellriegel in Bernburg,

*) O. teilt demnach die Befürchtung der baldigen Erschöpfung der Chilesalpeterlager.

daß diese Eigenschaft auf einer Symbiose mit stickstoffsammelnden Bakterien beruhe. Dadurch war es möglich, die heutzutage fast exakt ausgearbeitete Frage der Gründüngung und des Zwischenfruchtbaues nach allen Richtungen hin zu erforschen. Man hat u. a. konstatiert, daß eine Lupinenbestellung den Acker bei mittlerem Bestande um 200 kg Stickstoff per 1 ha anreichert. Zwischenfruchtbau und Gründüngung könnten auch unter heutigen Verhältnissen und N-Preisen bereits weit mehr herangezogen werden, den Stickstoff der Luft auszunützen.

Fußend auf Hellriegels Entdeckungen ist man dann einen Schritt weiter gegangen und hat versucht, den Boden ohne die Leguminosensymbiose durch Impfung mit stickstoffsammelnden Bakterien anzureichern (Alinit, Nitragin). Exakte Versuche mit diesen Präparaten (die seitens chemischer Fabriken in den Handel gebracht wurden), unter anderem solche in Halle unter Kühns Leitung sind nur wenig zufriedenstellend verlaufen und muß die Frage jedenfalls noch sehr durchgearbeitet werden, um für die Anwendung im praktischen Betrieb reif zu sein.

Beträgt der jährliche Bedarf an Salpeter in Deutschland heute insgesamt 500000 Tonnen, so führt man damit eine Stickstoffmenge von 79000 Tonnen ein, die man mit 90 Mill. Mark bezahlt.

Dieselbe Menge ist auch in der rund 100000 Tonnen wiegenden Luftsäule enthalten, die über einem Hektar Landes sich befindet. Freier Stickstoff ist nun äußerst passiv, so daß es bis vor kurzem nur wissenschaftliche Bedeutung hatte, wenn Pristley bereits 1785 feststellte, daß Stickstoff unter dem Einflusse des elektrischen Funkens mit Sauerstoff zu Salpetersäure verbrennt, oder wenn später Bunsen fand, daß beim Überleiten von Stickstoff über glühende Kohle und Alkalien Verbindungen wie Ammoniak und Cyangas entstehen. Auch die Versuche von Mond und Solvay, die diese Tatsachen technisch zu verwerten suchten, blieben ohne Erfolg*). Von praktischer Bedeutung scheinen indessen die Frankschen Entdeckungen werden zu wollen.

Leitet man über ein Gemisch von glühendem Ätzbaryt und Kohle Stickgas, so bildet sich Cyanbarium. Dies benutzten Frank

*) Frank, Nutzbarmachung des fr. Stickstoffes der Luft für Landwirtschaft und Industrie, Zeitschrift für angew. Chemie, 1903, T. 536.

und sein Mitarbeiter Dr. Caro; sie fanden, daß auch Calcium-Carbid in der Hitze des elektrischen Ofens unter geeigneter Bedingung absorbiert. Es bildete sich u. a. eine Verbindung $CaCN_2$ (Calciumcyanamid, Kalkstickstoff), die nahezu in theoretisch möglicher Quantität den Stickstoff mit dem Calcium-Carbid verband. Damit war ein Weg gefunden, technisch den Stickstoff der Luft in eine Verbindung überzuführen, in der er sich weiter verarbeiten ließ.

Von diesem Kalkstickstoff ausgehend, wird es dem Chemiker möglich sein, rein synthetisch neue organische Stickstoffverbindungen, von ihren Elementen ausgehend, aufzubauen, aber was noch wichtiger sein dürfte, nach den Versuchen von Wagner in Darmstadt und Gerlach in Posen eignet sich die neue Substanz in vorzüglicher Weise zum Stickstoffdünger, indem ihr Gehalt annährend so günstig wirkt, wie die gleichen Quantitäten N des Ammoniaks und des Chilesalpeters.

Länger kannte man schon die Eigenschaft des Ammoniaks durch Verbrennung über glühenden Platinspiralen in Salpetersäure überzugehen, doch handelte es sich dabei lediglich um Laboratoriumsexperimente. Erst seit kurzem haben es dann Ostwalds Arbeiten ermöglicht, beliebige Mengen Ammoniak auf katalytischem Wege in Salpetersäure zu verwandeln.

Nun setzt sich der Stickstoff des Calciumcyanamids bei Einwirkung von Wasser unter Druck in Ammoniak um; es wäre also auch für den Fall, daß die Franksche Masse nicht so ohne weiteres sich als Stickstoffdünger benutzen ließe, heute möglich auf dem Umwege über das mit Wasser entstehende Ammoniak resp. weiter über den Ostwaldschen Prozeß, den Stickstoff der Luft in Ammoniak und salpetersaure Salze überzuführen und als solche an Stelle der bisherigen natürlichen Produkte zu verwerten. Die Frankschen Entdeckungen werden von der Cyanid-Gesellschaft in Berlin ausgebeutet, welche dazu übergeht, an Orten mit starken Wasserkräften elektrochemische Fabriken zur Fabrikation der neuen N-Präparate mittelst der bekannten elektrischen Öfen zu errichten; u. a. ein sehr großes Werk in Dalmatien. Es scheinen demnach die Gestehungskosten des Kalkstickstoffs bereits so zu sein, daß derselbe die Konkurrenz mit den bisherigen N-Düngern (Salpeter, Ammoniak) aufnehmen kann, trotzdem heute noch das ganze System im Kindheitsstadium steht und zweifellos noch verbessert und verbilligt werden wird.

Wenn wir aber auch der Meinung sind, daß unsere bisherigen Stickstoffquellen,

1) der natürliche Salpeter, der an seinen verschiedenen Lagerstätten noch keineswegs in Kürze erschöpft sein dürfte, da neue Funde und technische Verbesserungen neue Perspektiven eröffnet haben,

2) das Ammoniak der fossilen Kohlen, das sich noch weit besser ausbeuten ließe und

3) der Leguminosenbau, der in Gründüngung und Zwischenfruchtbau noch stärker herangezogen werden könnte und zweifellos auch würde, falls die Stickstoffpreise aus irgend einem Grunde steigen sollten,

im Stande sein werden, den Menschen für lange Zeit mit dem zu Nahrungs- und industriellen Zwecken nötigen gebundenen Stickstoff zu versorgen, so kann man das Franksche Verfahren doch als den neuen Brunnen ansehen, der dafür sorgen wird, daß das Lebenselement in den Leitungen nicht versiegt, und welches in näherer Zukunft vielleicht schon als Preisregulator für Ammoniak und Salpeter herangezogen werden könnte, falls etwa Salpeterkonventionen bedrohlichen Einfluß gewinnen könnten.

Jedenfalls aber ist es heute bereits möglich, das Kapital an gebundenem Stickstoff in beliebiger Menge auf künstlichem Wege zu vergrößern, so daß v. Bunges Worte*): „wird aber gebundener Stickstoff zerstört" (gemeint ist durch Verbrennen in irgend einer Form, z. B. als Schießpulver), „so ist definitiv das Kapital vermindert, von dessen Größe die Summe des Lebens abhängt", heute nur noch bedingungsweise zu nehmen sind.

*) von Bunge, Lehrbuch der physiol. und pathol. Chemie, Leipzig 1898, S. 25.

II. Organische Produkte.

Teer und Teerkohlenwasserstoffe.

Auf keinem Gebiete der chemischen Industrie dürften sich in den letzten vierzig Jahren solche technische Umwälzungen und damit Wertverschiebungen vollzogen haben, wie auf dem Gebiete des Steinkohlenteers und der Teerprodukte.

Der Teer, früher ein lästiges Abfallprodukt, ist heute das Ausgangsmaterial unzähliger neuer Körper: der organischen, synthetischen Farbstoffe, der künstlichen Heilmittel, synthetischer Riechstoffe, photographischer Entwickler etc.

Bevor man ihn auf seine Bestandteile verarbeiten lernte, diente der Teer vielfach seiner fäulniswidrigen Eigenschaften wegen als Anstreichmittel für Holz; der größte Teil aber wurde verbrannt. Bereits 1834 war es Runge gelungen, Phenol und Anilin darin zu entdecken; als man dann in den vierziger Jahren die Darstellung des Anilins aus Benzol auffand, wandte sich das Interesse der chemischen Welt in wachsendem Maße dem Steinkohlenteere zu.

Im Laufe der Jahre hat man außer jenen Körpern noch eine ganze Anzahl eigenartiger Kohlenwasserstoffe, resp. aus denselben entstandener Verbindungen, der aromatischen Reihe daraus isoliert, von denen die wichtigsten, die nach und nach Ausgangsmaterialien für die unzähligen Teerprodukte wurden, die folgenden sind: außer den angegebenen Benzol, Anilin und Phenol, besonders Anthracen, Naphtalin und die Kresole. Die ältesten und auch heute noch die Hauptquellen für die Steinkohlenteere sind die Gasanstalten. 1792 beleuchtet der Engländer Murdock als erster mit Gas aus Steinkohlen Haus und Werkstatt; zur selben Zeit benutzte Lebon in Frankreich Holz zur Erzeugung von

Leuchtgas. 1812 wurden einige Londoner Straßen mit Gaslaternen versehen, 1826 führte man Gasbeleuchtung in Berlin und Hannover ein.

Das aus den heißen Retorten ausströmende Gas führt den Teer als Verunreinigung mit, in geeigneten Apparaten wird derselbe abgeschieden und in Cysternen gesammelt, in den sogenannten Teerdistillerien wird er auf seine Bestandteile verarbeitet.

Als Perkin 1856 Mauveïn, den ersten zu berücksichtigenden Farbstoff aus Bestandteilen des Teeres darstellte, dann 1859 das Fuchsin aufkam und kurz darauf A. W. von Hofmann und seine Schüler ihre fundamentalen Entdeckungen machten, brach eine neue Epoche für den verachteten Teer an. Er wurde begehrtes Handelsobjekt, man bezahlte 1870 die Tonne Gasteer bereits mit 23 M., und da die Nachfrage infolge der emporblühenden Farbenindustrie dauernd stieg, 1884 mit 54—60 M.; das Benzol, der wichtigste Bestandteil des Teeres, das Ausgangsmaterial für die meisten Farbstoffe der ersten Jahrzehnte, kostete 1873 per 100 kg 220 M.; 1882 noch 170 M. (90% Ware aus Steinkohlen).

Das anfangs der achtziger Jahre stark in Aufnahme kommende elektrische Licht drohte zum gefährlichen Konkurrenten für die Gasbeleuchtung zu werden und man sann darauf, wie man die Produktion an Teer, dem Lebenselement der Farbenindustrie, sichern könnte; dazu kam außerdem noch, daß nach einem neuen englischen Verfahren damals viel Benzol zum Karburieren des Leuchtgases zwecks Erhöhung der Leuchtkraft verwendet wurde, also für die chemische Industrie verloren ging.

Nun begnügten sich die Hochöfen zum Verhütten des Roheisens bereits lange nicht mehr mit den aus den Gasanstalten stammenden Koks und den verhältnißmäsig geringen Mengen von Holzkohle, die bei steigendem Holzwerte disponibel wurden. In geeigneten Öfen fabrizierte man für sie, den sogenannten Hüttenkoks. Zuerst arbeitete man in sogenannten Meileröfen nach Art der Holzkohlenmeiler: ein Teil der Kohle verbrennt und verkokt durch seine Verbrennungswärme die Hauptmenge. Die Ausbeute nach dieser Methode war sehr gering. Rationeller verfuhr man schon dort, wo man die entweichenden Gase zur Heizung von Koksöfen wenigstens teilweise benutzte. 1881 unternahm es zuerst Hüssener in Gelsenkirchen auch die bei den vollkommensten damaligen Öfen noch immer verlorenen Nebenprodukte, Teer und Ammoniak, nach Art der Gasanstalten, zu verwerten. Neben

Hüssener waren es G. Hoffmann und C. Otto die sich um Verkokungsanlagen mit Gewinnung von Nebenprodukten Verdienste erwarben. Heute arbeitet in Deutschland von der Gesamtzahl der Koksöfen, circa 15000, etwa die Hälfte auf Nebenprodukte. Infolgedessen sank Teer bereits 1886 auf 12 M. per Tonne und Benzol 90 prozentig, das 1882 noch 170 M. per 100 kg gekostet hatte, notierte 1884 in Qualitäten, die jenem nur wenig nachstanden 90 M., 1886 nur 38 M. Wenn Benzol 1890 wiederum 120 M. per 100 kg resp. 160 M. für 90 prozentige Ware kostet, so dürfte der Grund darin zu suchen sein, daß die Gasanstalten einerseits wachsende Mengen der Leichtöle zum Karburieren des Leuchtgases benutzen und anderseits eine stets steigende Nachfrage der Farbenfabriken vorhanden ist.

Seit allgemeiner Einführung des Auerlichtes ist das Prinzip der Karburierung veraltet, obwohl es auch heute noch an den meisten Orten ausgeübt wird. Es handelt sich nicht mehr darum, ein Leuchtgas von hoher Leuchtfähigkeit zu erzielen, sondern solches von hohem Heizwert. In Amerika führt sich bereits allgemeiner das Wassergas an Stelle des bisherigen Leuchtgases ein; dasselbe entsteht beim Überleiten von Wasserdampf über glühende Kohlen. Wenn man auch bei uns die Karburierung im Prinzip aufgeben wollte, so würden dadurch große Mengen von Leichtölen disponibel werden, die zweifellos Benzol stark verbilligen würden.

Um auf die Kokereien zurückzukommen, so war dort die Gewinnung der Kohlenwasserstoffe anfangs noch eine recht unzulängliche, nach Abscheidung des Teeres enthält 1 cbm Koksgas noch immer 20—25 gr Benzoldampf, der als solcher verloren ging. Zwecks Ausnützung auch dieser Quantitäten wurden von 1890 an die sogenannten Benzolwäschen gebaut, eiserne 6 m hohe Türme, in denen nach dem Gegenstromprinzip Kokereiteer die Gase überrieselt. Es wurden so wiederum neue Mengen von Teerkohlenwasserstoffen den chemischen Fabriken zur Verfügung gestellt und unter dem Einfluß all dieser Verbesserungen notierte Benzol-Rohprodukt 1894/95 nur noch 25 Mk. per 100 kg. Seit jenen Jahren hat es sich in einer Preislage von 20 bis 30 Mk. gehalten.

Dem Benzol analog verschoben sich auch die Produktions- und Wertverhältnisse der andern in Frage kommenden Rohstoffe.

Anthracen z. B., der in der Fabrikation Grünoel gelöste Kohlenwasserstoff, wurde erst dann beachtet, als Graebe und Lieber-

mann ihre Alizarinsynthese ausführten und stieg infolgedessen — man konnte es anfangs nur mühsam gewinnen — hoch im Preise. 1874 kostete es 25 prozentig 9 Mk. per 1 kg.; heute dagegen, trotz des außerordentlich großen Bedarfs nur noch 0,50 M. per 1 kg 50 prozentiges Produkt. In ähnlicher Weise haben sich die Verhältnisse des Naphtalins geändert. Im heute disponiblen Steinkohlenteer sind etwa 40—50000 Tonnen Naphtalin enthalten, von denen nach und nach 15000 Tonnen jährlich zur Farbstoffsynthese herangezogen worden waren. Der Rest, mindestens 25000 Tonnen ließ sich nicht besser verwerten, als daß man ihn zu Ruß verbrannte. Durch die moderne Indigosynthese dürfte dieser überschüssige Teil für die Zukunft indessen stärker herangezogen werden, so daß eventuell ein bescheidenes Steigen der niedrigen Naphtalinpreise (11 M. per 100 kg) für die kommenden Jahre nicht ausgeschlossen wäre.

Die europäischen Gasanstalten bringen jährlich ein Million Tonnen Teer auf den Markt, davon 700000 Tonnen aus England, 160000 Tonnen aus Deutschland. Die deutschen Kokereien liefern außerdem 200000 Tonnen, sie könnten bei Bedarf ihre Produktion auf 6—700000 Tonnen steigern. Der Gesamtkonsum an Benzol zur Farbstoffabrikation in Deutschland dürfte 20000 Tonnen betragen.

Nicht ausgeschlossen wäre es, daß sich auf dem Gebiete der Benzolproduktion in Zukunft eine fundamentale Umwandlung vollzöge. Wenn die ganze Frage auch erst in der Entstehung begriffen ist, so können wir der Bedeutung wegen, die sie eventuell erlangen könnte, es nicht unterlassen, sie kurz zu berühren.

Das russische Petroleum besteht zum sehr großen Teile aus sogen. naphtocyclischen Kohlenwasserstoffen, Verbindungen, welche sich von der Grundsubstanz der aromatischen Reihe (Benzol) durch einen Mehrgehalt an Wasserstoff unterscheiden. Würde man diesen Mehrgehalt dem Molekül entziehen, so könnte unter gewissen Bedingungen Benzol entstehen. Man hat z. B. kaukasisches Petroleum (Dämpfe) durch glühende Eisenröhren geleitet, dabei entstand, gemäß den theoretischen Erwägungen, durch Oxydation des Mehrgehaltes an Wasserstoff Benzol. Noch sind die Ausbeuten sehr gering, aber es unterliegt keinem Zweifel, daß, wenn die Bedingungen erst näher studiert sein werden, auch diese Quellen zur Benzolproduktion herangezogen werden dürften. Kaukasisches Petroleum, das im Detail-

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

handel kaum mehr als 15 Pf. per kg kostet, würde dann in Benzol übergeführt der Teerdestillation empfindliche Konkurrenz bereiten, falls es ihm möglich sein würde, die Preise des Teerbenzols zu unterbieten, was mit Rücksicht auf das billige Ausgangsmaterial wahrscheinlich ist. Den Nutzen aus diesen Neuerungen würde die Farbenindustrie ziehen, während die Teerdestillerien geschädigt würden. Am empfindlichsten würde dies für England sein, dessen Benzolproduktion heute immerhin noch nicht zu entbehren ist.

Farbstoffe.

„Gewisse chemische Individuen besitzen die Eigenschaft nur einzelne Bestandteile des weissen Lichtes zu reflektieren oder durchzulassen, die anderen jedoch zu absorbieren. Mit anderen Worten: Solche Körper erscheinen in einer eigentümlichen, mehr oder weniger charakteristischen Färbung"*). Solche gefärbten Körper z. B. viele anorganische Salze brauchen darum aber noch keine Farbstoffe zu sein, sie sind dies erst dann, wenn sie die Fähigkeit besitzen, sich auf irgend eine Weise auf der Textilfaser befestigen zu lassen und derselben dadurch irgend eine spezifische Färbung mitzuteilen.

In früheren Jahren, vor Anwendung der künstlichen Farben, der Teerfarben, benutzte man eine Reihe natürlich vorkommender Farbstoffe zum Ausfärben der Textilien. Mit dem Aufblühen der Industrie organischer Farben wurden dieselben allmählig zurückgedrängt, einige von ihnen z. B. Blauholz spielen aber auch heute noch eine ziemlich wichtige Rolle.

1) Sogenannte Anilinfarben des Handels.

Im Jahre 1834 entdeckte Runge die Rosolsäure und damit den ersten Teerfarbstoff, indessen wußte man diese Erfindung damals noch nicht zu verwerten, da der Teer und seine Öle noch nicht durchforscht waren. Der nächste Schritt zur Erforschung der künstlichen Farben wurde getan, als man in den vierziger Jahren aus Benzol das Anilin fabrizieren lernte und zwar ist die damalige Methode im Wesentlichen die noch heute übliche. A. W. v. Hofman bearbeitete 1843—45 dies Kapitel so gründlich, daß die in Frage kommenden Reaktionen vollkommen klar gelegt wurden**).

*) R. Nietzki, Chemie der organischen Farbsoffe, Berlin 1901.

**) Heinrich Caro, Über die Entwicklung der Teerfarbenindustrie (Ber. der deutsch. chem. Ges. 1892, 25. März).

Perkin behandelt Anilin mit Oxydationsmitteln: es entstehen violettrote Färbungen und 1856 kann er sich den ersten für die Technik in betracht kommenden Farbstoff, das Mauvëin, patentieren lassen. Anfangs Juni desselben Jahres gründen Perkin und Söhne die erste Fabrik künstlicher Farben in London und erzielen bedeutende Gewinne. Der Farbstoff kommt zum Preise des Platins in den Handel und wird schlank gekauft. Trotzdem die — allerdings sehr echte — Färbung das zwölffache des Cochenillescharlach kostet, wird sie von dem Wollfärber stark begehrt, 1859 wird die Farbe auf dem Kontinent eingeführt.

Der große Erfolg reizt die Chemiker zum Suchen nach anderen Violetts; Anilin, Chinolin und Phenol werden durchgearbeitet und man findet das Anilinrot. Um dieselbe Zeit behandelt Verguin in Lyon Handelsanilin mit Metallchloriden, er beobachtet die Bildung einer fuchsinähnlichen Farbe und 1859 wurde das erste französische Patent auf Fuchsin, diesen hervorragend wichtigen Farbstoff genommen. Die Ausfärbung des Fuchsins übertrifft alle bisher bekannten Farben um ein vielfaches an Intensität: Fuchsin wird Modefarbe. Bald wird eine ganze Reihe Umgehungspatente genommen. Es entsteht, wie H. Caro sagt, das Fuchsingoldfieber. Anilin das Ausgangsmaterial kostet 1860 noch 24 M. per 1 kg; nach Mitteilungen französischer Fabrikanten stellte sich daher 1865 noch der Selbstkostenpreis für Krystallfuchsin bei 15,5 Proz. Ausbeute, auf 48 Fr. per 1 kg, heute kostet Fuchsin im Großhandel 12—18 M. per 1 kg, je nach Qualität. 1861 wird als erstes künstliches Blau, das Anilinblau, patentiert. In der Folgezeit bringt man noch eine ganze Reihe blauer und violetter Farben in alkoholischen Lösungen zu Zwecken der Woll- und Seidefärberei in den Handel, obwohl sie alle echter sind als Fuchsin, kann sich doch keine mit dem Handelserfolg desselben messen, den die Neuheit eben mit sich brachte. Zu Kattundruck eignet sich noch am besten das teure Perkinsche Violett, es erwächst damit dem Indigo und vor allem dem Berlinerblau, die erste Konkurrenz. Bald darauf stellt man Päoninrot, das blaue Azulin (als erstes lichtechtes Blau), das gelbe Korallin, das Aurin etc. dar.

Um diese Zeit gelingt es auch das Phenol (Karbolsäure) synthetisch herzustellen, was besonders für die Folgezeit von großer Bedeutung wurde. Überhaupt lernt man erst voll und ganz den wirtschaftlichen Wert der sogen. wissenschaftlichen Arbeiten des Chemikers beim Studium der Entwicklung der

einzelnen Industriezweige schätzen. Die meisten in den Laboratorien ausgeführten forschenden Arbeiten, werden in wissenschaftlichen Jahrbüchern: den „Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft", den „Liebigschen Annalen" niedergelegt und ruhen dort unter Umständen jahrelang, bis sie wieder hervorgeholt werden, um jetzt vielleicht technisch verwertet zu werden, da soeben das letzte Glied in eine lange Kette von Untersuchungen eingefügt worden ist.

Die ganzen sechziger Jahre gehören noch den Anilinfarben (hier im engeren Sinne der Wissenschaft zu verstehen) mit Ausnahme einiger Naphtalinfarben und einiger Azofarben. 1863 hat man im Anilinschwarz ein so tiefes Blau endteckt, daß man es als schwarz bezeichnen kann. Die Anilinschwarzfärberei hat sich für die vegetabilische Faser so bewährt, daß sie bis heute noch nicht übertroffen ist. Unter Hofmanns Einfluß gewinnen die Anilinabkömmlinge bis in die siebziger Jahre hinein immer größere Bedeutung. Man ist nicht nur im Stande in den mannigfaltigsten Tönen auszufärben, sondern hat auch bedeutende Fortschritte durch Vereinfachung der früheren Methoden von Fabrikation und Anwendung erzielt. 1874 erscheint Eosin, dem Leuchten der Morgenröte in seinen Wirkungen ähnlich. Obwohl es nicht sehr lichtecht ist, zahlt man es gern mit 800 M. per 1 kg. Es erschließt die wichtige Reihe der Baeyerschen Phtaleïnfarbstoffe, Wenn auch später Gräbe und Liebermanns Alizarinsynthese 1869 die Aufmerksamkeit sehr in Anspruch nimmt, so schreitet man doch auch dann noch in der Entwicklung der Anilinfarben weiter fort. 1876 gelingt es E. und O. Fischer die Konstitution der Rosanilinfarbstoffe aufzuklären und so konnte 1878 Döbner mit seinem berühmten Malachitgrün an die Öffentlichkeit treten. Dazu kommt, daß von 1876 an auf Grund der Griesschen Untersuchungen, die besonders durch bedeutende Fachmänner wie Nietzki und Witt ergänzt wurden, sich das ungeheuere Gebiet der Azofarben der Technik erschließt; heute sind davon etwa 400 im Handel, aber theoretische Erwägungen haben dargetan, daß man viele tausende verschiedener Azofarben schaffen könnte. Sie färben Wolle oder Baumwolle, gelbe, rote oder braune Töne herrschen vor, doch sind durch Komplikationen des Moleküls auch blaue und schwarze Azofarben hergestellt worden. Die roten haben Orseille und Cochenille verdrängt, die gelben die Kreuzbeeren und die schwarzen bedrängen das Blauholzschwarz.

Wenn auch genaue Zahlen über den Wert der Anilinfarben für den Anfang der siebziger Jahre nicht aufzutreiben sind, so dürfte der Durchschnittspreis doch kaum unter 15—1800 M. per 100 kg betragen haben; anfangs der achtziger Jahre kosteten sie noch 1000 M. per 100 kg.

Die damaligen Ursachen für die sinkenden Preise dürfte zu suchen sein:

1. in der wachsenden Konkurrenz der deutschen Fabriken untereinander,

2. den sinkenden Preisen für das Rohmaterial, organischen und anorganischen Ursprungs,

3. in dem wachsenden Wettbewerb Frankreichs, Englands und der Schweiz.

Besonders Frankreich und England, von denen die Farbenindustrie doch ausgegangen war, bemühten sich, den Deutschen Absatzgebiete zu entreißen.

In der ersten Hälfte der achziger Jahre kamen bereits jährlich hunderte von Farbstoffneuheiten zum Angebot, ihre Zahl konnte durch Mischungen noch beträchtlich erweitert werden. Das Jahr 1884 ist insofern für die Baumwollfärberei wichtig, als unter den Azofarben die Gruppe der substantiven Baumwollfarben erschlossen wird, Farben die ohne Beize auf die Faser auszufärben und deshalb sehr bequem in der Anwendung sind. Die bekannteste unter ihnen, das Kongorot, wurde anfangs mit 800 M. per kg bezahlt (kostet heute 4—5 M.), ein Beispiel für die Gewinne, die man damals mit wertvollen Neuheiten erzielte. Daß ähnliches in einzelnen seltenen Fällen nicht auch noch heute geschieht, soll hiermit nicht behauptet werden, zweifellos sind solche Erfolge aber jetzt viel schwerer zu erringen).

Inzwischen hatte sich aber für die Anilinfarben der Gesamtmarkt so weit geändert, daß sie nicht mehr wie in den sechziger Jahren die Mode bestimmten, sondern daß sie jezt von der Mode beherrscht wurden: Das Publikum und die Färber waren kritischer geworden.

Von den unzähligen neuen Farbstoffen und Nuancen, die aufkamen, eigneten sich nur wenige für den Großbetrieb, noch weniger kamen an die Öffentlichkeit und beim Wechsel der Mode behielten nur einige bleibenden Wert. Manche Farben besaßen z. B. nicht genug Löslichkeit oder bewiesen zu wenig Widerstands-

fähigkeit gegen Licht, Säuren und Waschen oder hatten stumpfen Farbenton. 1888 war der Durchschnittspreis für Anilinfarben so weit gesunken, daß er nur noch 580 M. per kg betrug.

1896	400 M.
1900	325 „
1903	300 „

Etwas ausgeglichen werden diese Notierungen durch die niedrigen Rohmaterialpreise und den verhältnismäßig großen Absatz.

Es war selbstverständlich ausgeschlossen, ein abgerundetes Bild über das weitverzweigte riesige Gebiet der Anilinfarben und ihrer Preise zu geben. Wir wollen deshalb die folgenden beiden Abschnitte dazu benutzen, beim Alizarin und Indigo, Farbstoffklassen, die auch im Handel in der Regel gesondert gehalten werden, die Entwicklung der Produktion- und Preisverhältnisse eingehender zu beleuchten.

2. Alizarinfarbstoffe.

Neben dem Indigo ist von allen zur Färberei und zum Zeugdruck dienenden sowohl künstlichen als natürlichen Farben die Klasse der Anthracenfarbstoffe, Alizarin und seine Verwandten, eine der wichtigsten. Bis 1869 stammte sämtliches Alizarin aus der Krappwurzel. Zum Färben benutzte man sowohl die 1 bis $1^1/_2$ Proz. Farbstoff haltende gemahlene Wurzel, als auch die, vor allem in Frankreich, daraus hergestellten Gemische (Garancine).

Krapp (Rubia tinctorum) ist ein ca. 1 Meter hoher Strauch, der aus Asien stammt und zur Zeit der Römer in der Gegend von Adrianopel, Smyrna, sowie auf Cypern angebaut wurde. Karl der Große interessierte sich sehr für den Anbau der Krapppflanze in seinen Ländern, ein Beweis, daß um diese Zeit in Mitteleuropa die Krappfärberei schon bekannt war. Sie konnte allerdings bis zum 13. bis 14. Jahrhundert keine sichere Basis gewinnen. Zur Zeit Karls V. hatte der Export von Krapp nach England einen Wert von 4 bis 5 Millionen Mark erreicht*) 1507 kam der Krapp nach Schlesien und Mähren. Am bedeutendsten hatte sich inzwischen sein Anbau in Frankreich entwickelt und zwar hauptsächlich in der Provence, in Languedoc, im Elsaß und in der Auvergne. 1810 wurden in Frankreich über 60 Millionen kg Krapppulver verwandt und in den sechziger Jahren hatte die allein

*) Ad. Wurtz Dict. de Chimie, Paris 1901, S. 463.

im Rhône-Departement mit Rubia tinctorum bestandene Fläche einen Umfang von über 20000 ha. Die Regierung suchte den Krappanbau durch allerlei Maßnahmen zu fördern und künstlich zu erweitern. Ludwig Philipp führte z. B. lediglich mit Rücksicht auf den Krapp die noch heute üblichen roten Hosen der Truppen ein*).

1826 isolierten Colin und Robiquet das Alizarin als einen einheitlichen Körper aus der Krappwurzel. Indessen konnte die Frage nach seiner Konstitution bis 1868 nie sicher entschieden werden. Wolff und Strecker glaubten 1850 auf Grund ihrer Untersuchungen das Alizarin für einen Abkömmling des Naphtalins erklären zu können, allein Roussin konnte später nur eine dem Alizarin ähnlich zusammengesetzte Verbindung aus Naphtalin gewinnen**). Diese Versuche gaben zwar bezüglich Alizarins kein positives Resultat, dienten aber wesentlich zur Aufklärung der Konstitution. Strecker stellte 1866 auf Grund von Analysen die noch heute geltende Formel auf.

Inzwischen war man auf anderem Wege dem Resultate näher gekommen***). Durch Baeyers Arbeiten kamen Graebe und Liebermann zu der Überzeugung, daß Alizarin ein Derivat des Kohlenwasserstoffes Anthracen sei. Sie erhitzten Alizarin mit Metallchloriden und erhielten Anthracen. Diesen Körper hatten Dumas und Laurent früher bereits im Steinkohlenteer entdeckt. Es war dadurch entschieden von welcher Grundsubstanz Alizarin sich ableitet. Kurze Zeit darauf gelang es auch beiden Forschern nachzuweisen, daß Purpurin, der zweite Hauptfarbstoff des Krapps gleichfalls ein Anthrazen-Abkömmling sei. Hierdurch war die nahe chemische Verwandschaft der zusammen vorkommenden Farbstoffe, Alizarin und Purpurin klar gelegt. Die nächste Folgerung mußte es nun sein, das Alizarin umgekehrt aus Anthracen darzustellen. Die erste Schwierigkeit war der Mangel an Anthracen, welches man mühsam im Laboratorium aus Steinkohlenteer isolieren mußte. Die damaligen (1868) von Graebe und Liebermann auf die künstliche Darstellung des Alizarins genommenen Patente haben heute nur noch historisches Interesse. Vor allen Dingen mußte damals dafür Sorge getragen

*) Über das wirtschaftl. Verkehrte solcher Maßnahmen siehe auch Conrad, Grundriß zum Stud. der pol. Ökonomie, Bd. I, 3. Aufl. S. 264.

**) Ann. Chem. und Pharm. 134, S. 375.

***) Ann. Chem. und Pharm. 140, S. 295.

werden, genügend Anthracen zur technischen Darstellung zu beschaffen, dem Handel war die Verbindung noch fremd und es stand gar nicht fest ob überhaupt genug Anthracen im Teer enthalten wäre. Falls man Teer damals bis zur Fraktion Grünöl abdestillierte, so benutzte man die entstehenden schwer flüssigen Öle zur Schmierung, erst durch die Alizarinsynthese ist es dann möglich geworden, den Teer rentabel bis zum Hartpech zu verwerten.

Die weitere Ausarbeitung der technischen Seite hatte großen Einfluß auf die Einführung der sogen. Sulforierung d. h. behandeln organischer Stoffe mit rauchender Schwefelsäure. Dies, für die weitere Entwicklung der Farbenindustrie so wichtige Verfahren wurde in der Alizarinfabrikation zum ersten Male im allergrößten Maßstabe angewandt, der dadurch entstehende große Bedarf an hoch konzentrierter Schwefelsäure kam wiederum jener Industrie in Deutschland zu gute und trug nicht unwesentlich dazu bei, sie gegen die alte englische Großindustrie zu stützen; (siehe auch Kap. Schwefelsäure), ferner wurde durch die Alkalischmelze der Alizarinsynthese die junge deutsche Alkaliindustrie außerordentlich gestärkt.

Graebe und Liebermann stellten Alizarin anfangs durch Überführung von Anthracen in Dibromanthrachinon her, diese Methode wollte sich für den Großbetrieb nicht recht eignen, erst nach dem Caro und Perkin die Sulforierung in den Prozeß eingeschaltet hatten, war die technische Ausführbarkeit gesichert.

Der Gesamtbedarf an Krappwurzeln betrug damals ca. 5000 Tonnen im Werte von 45000000 M.

Wenn die Methode der Alizarindarstellung 1889 als aussichtsvoll anzusehen war, so erhob sich die junge Industrie 1870 zu einem mit Nutzen arbeitenden Fabrikationszweige.

Das erste Alizarin erschien von London aus 1869 (Perkin) im Handel und zwar eine Tonne Farbstoff in Form einer 10 prozentigen Paste, 1870 bereits 20 Tonnen.

1869 zahlte man	für 10 prozentiges Alizarin	per 1 kg	27 M.
	also 1 kg 100 prozentiges		270 M.
	1870 kostet 100 prozentiges	per 1 kg	270 „
	1873		120 „
	1878		23 „

*) Vorstehende Angaben stützen sich teils auf gütige private Mitteilungen von Prof. C. Gräbe in Genf, teils auf Bruncks Ausführungen anläßlich der Gräbe-Feier auf der Naturforscherversammlung in Kassel 1903.

Die Produktion stieg rapid: 1871: 15000 kg 100 prozent. Produkt
1872: 50000 „
1873: 100000 „

Als die Färber einmal den Wert des künstlichen Alizarins erkannt hatten, boten sich der allgemeinen Einführung nur noch geringe Schwierigkeiten, zumal es im Gegensatz zum alten Krappfarbstoff in einer leicht anwendbaren Form geboten wurde. Da man es zum direkten Aufdruck verwenden konnte, so ließen sich gefärbte Kattune wesentlich billiger unter Gewinnung schönerer und echterer Genres erzeugen. Das Ausfärben dauerte nicht mehr so lange wie früher, man konnte Stück an Stück genäht färben, wodurch bedeutend an Betriebskosten gespart wurde. Nach Berechnungen wurden bereits anfangs der siebziger Jahre vermittelst des künstlichen Produktes die Färbekosten auf ein Drittel der früheren Preise reduziert, trotz des damals noch recht teuren künstlichen Alizarins.

1877 war die Produktion auf 750000 kg gestiegen und entsprach damit der größten bisherigen Jahresernte an Krapp. Seit dem hat sich die Produktion noch weiter ausgedehnt

1884: 1350000 kg — 100 prozentig
1902; 2000000 „ — 100 „

1882 existierten in Deuschland 8 Fabriken, die Alizarin herstellten. 1883 waren für das damalige Alizarin 1800 Tonnen Reinanthracen nötig, das entsprach 550000 Tonnen Gasteer = 14000000 Tonnen Steinkohle. (Siehe auch Muspratts Encyclopädie, Art. Teerfarben.) Den größten Teil des Anthracens produzierte damals und auch heute noch England. 1901 betrug der deutsche Export an Alizarin 10000 Tonnen (20 prozentig) à 1300 Mark. Der Import von Anthracen 3300 Tonnen à 300 M.

Hand in Hand mit einer solchen Entwicklung ging eine Verbilligung der Produktionskosten, was in den Verkaufspreisen stark zum Ausdruck kam. Der Hauptrohstoff Anthracen kostete 1874, 25 prozentig, noch 9 Mark per 1 kg, heute, 50 prozentig, 50 Pf. per 1 kg. 1881 notierte Alizarin 17,50 M. (100 prozentig), und war damit unter Berücksichtigung der damaligen Gestehungskosten bis zur Grenze der Rentabilität gesunken. Man sah sich genötigt, eine Konvention zu schließen, die ein weiteres Sinken bis Herbst 1885 aufhalten konnte; nach ihrem Zerfall ging der Artikel weiter zurück, 1886: 9 M., infolgedessen stellte eine Anzahl Fabriken den Betrieb ein. Heute bewertet sich Alizarin

100 prozentig, dank weiterer Vervollkommungen mit 6.30 M. per 1 kg. Von großem Gewinn kann dabei natürlich nicht mehr die Rede sein.

In demselben Maße wie die künstliche Darstellung sich ausdehnte, ging der alte Krappanbau zurück. In der Gegend des Departement Vaucluse, wo früher jährlich in 50 Fabriken 33 Millionen kg Krapppulver fabriziert wurden, erntete man an Krapp

1872: 25000 Tonnen zum Preise von Fr. 73.

für fertiges Krapppulver

1875: 21000 „ „ „ „ „ 39.

1878: 2500 „ „ „ „ „ 15.

von 1878 an war dort der Anbau sozusagen verschwunden. Ähnlich entwickelten sich die Verhältnisse in Schlesien, wo an Stelle von Krapp Zuckerrüben, Kartoffel etc. traten.

War das Alizarin anfangs nur als Baumwollfarbstoff benutzt worden, so gab die bald nachher gelungene Darstellung des Alizarinblau Veranlassung zum Eindringen in das Gebiet der Wollfärberei (Indigosurrogat) und heute gibt es kaum einen Staat, der für die Bekleidungsstoffe seiner Truppen neben dem Indigo die wertvollen Alizarinfarben entbehren möchte. Nach und nach ist dann noch eine ganze Reihe wichtiger Verwandter des Alizarins, Anthrazenabkömmlinge, aufgefunden worden, zum Beispiel das Alizarinorgane, das Alizaringrün und viele andere mehr. Man ist dadurch unter Anwendung der verschiedensten Beizen heute in der Lage, auf Wolle und Baumwolle mit den echten Alizarinfarben die mannigfaltigsten Töne auszufärben. allein die wichtigste Art der Verwendung ist auch jetzt noch immer die zu Zwecken der Türkischrotfärberei: Tonerdelak des Alizarins wird mit Hilfe von Fettsäuren, Kalk etc. auf der Faser befestigt.

Beim Alizarin wurde zum ersten Male auf Grund theoretischer Erkenntnisse des Baues eines Farbstoffmoleküls eine regelrechte Synthese vorgenommen. Bis dahin hatte man bei Beobachtung von Farbstoffreaktionen nach empirischen Rezepten gearbeitet, (geschmolzen und gekocht), ähnlich wie heute noch auf dem Gebiet der wertvollen Schwefelfarben, deren Konstitution nicht bekannt ist, zu Werke gegangen wird. Die bis zur Entdeckung des Alizarins erzielten künstlichen Farben, waren lediglich Surrogate der bekannten wenigen Pflanzenfarbstoffe oder aber färbende Körper. Jetzt ging der uralte echte Farbstoff und im

Laufe der nächsten Jahre eine Reihe seiner wertvollen Verwandten, aus der chemischen Fabrik hervor.

3. Indigo.

Der bekannteste und zugleich auch der wichtigste der organischen Farbstoffe ist der Indigo. Er eignet sich zur Färbung aller Faserstoffe. Wenn in den Anthracen- und sonstigen Teerfarben eine ganze Reihe entdeckt worden sind, die als Surrogate des Indigo für einzelne bestimmte Gewebsarten dienen, z. B. Alizarinblau, Anthracenblau, Viktoriablau, Indoïnblau, Indanthren u. s. w., so ist doch keine gefunden worden, die sich wie der Indigo auf alle Textilien gleichmäßig anwenden ließe. Diesem Umstande und der leichten Handhabung, neben billigem Preise, ist es zu danken, daß das ruhige tiefe Blau bisher über dem Wechsel der Mode gestanden hat (allerdings hatte es in den siebziger Jahren vorübergehend den Anschein, als ob Indigo von den neuen Teerfarben verdrängt werden würde, tatsächlich war sein Konsum damals, als alles sich für jene Neuheiten begeisterte, nicht unbeträchtlich zurückgegangen) und jetzt, seitdem der Farbstoff auch in die Reihe der künstlichen getreten ist, wohl für alle Zeiten bleiben dürfte.

Man kann den Indigo als den ältesten bekannten Farbstoff ansehen; in altägyptischen Gräbern hat man bei Mumien Indigblaugefärbte Bänder gefunden. Die Indigofera-Arten mit 0,2 bis 1 Proz. Farbstoff, kommen in den Tropen wild vor. In Afrika z. B. hat man 103 verschiedene entdeckt. Nach Marco Polo wurde in Indien schon im 13. Jahrhundert Indigo gewonnen. Eine andere Indigopflanze, Isatis tinctoria der Waid, wurde seit dem 13. Jahrhundert in Thüringen gebaut, noch heute in kleinen Mengen in Ungarn und Frankreich.

Da die Indigoferaarten einerseits mehr Ausbeute ergaben als der Waid und man sie andrerseits unter Anwendung billiger Sklavenkräfte kultivieren konnte, so mußten die Waidkulturen ostindischer und amerikanischer Konkurrenz weichen. Um 1740 begann man den Anbau von Indigofera anil, der wichtigsten Indigopflanze, im größten Maßstabe in den heutigen Vereinigten Staaten, in Georgia und Carolina, Gegenden, die etwa dieselben klimatischen Verhältnisse aufweisen wie Ostindien. Nach 6 Jahren exportierte man bereits 217,000 Pfund Farbstoff nach England, 1765: 1 550,880 Pfund. Die englische Regierung setzte eine Exportpräme von

6 Pence auf 1 Pfund dieses amerikanischen Indigos fest. Unterdessen gingen aber die dortigen Kolonien verloren, die Exportprämie fiel weg und England unterstützte von jetzt an den Anbau in Ostindien (Exportprämie). Die amerikanischen Kulturen gingen infolgedessen zurück, 1800 exportierten die Vereinigten Staaten nur noch 40,000 Pfund Farbstoff. In Indien dehnte sich die Kultur weiter aus (Bengalen, Java). In späteren Jahren kam auch Guatemala und Spanien hinzu. Vor einem Jahrzehnt bemühte man sich sogar, in Deutsch-Ost- und Westafrika sowie dem Kongostaat die Indigokultur einzuführen, Bestrebungen, welchen aber bald durch die Konkurrenz des künstlichen Produktes die Basis genommen wurde. Die Chinesen fabrizieren Naturindigo schon seit Jahrhunderten auf die allerroheste Weise; die dortigen großen Erntemengen werden ausschließlich im eigenen Lande zum Ausfärben der üblichen chinesischen Blaustoffe benutzt.

Natürlicher Handelsindigo bildet blaue kupferstichige Brocken mit 20—80 Proz. Indigblau (Bengal 55—65 Proz., Java 60—80 Proz.), er enthält außerdem beträchtliche Mengen anderer mitfärbender blauer und rötlicher Farbstoffe und ziemlich viel Verunreinigungen, die natürlich nicht ohne Einfluß auf den Ton bleiben, so daß es passieren konnte, daß man sich dem künstlichen Produkte gegenüber, seiner reineren Färbung wegen, für Militär- und Arbeiterstoffe anfangs etwas ablehnend verhielt.

1861 war der Durchschnittspreis 20 M. für 1 kg und 1870 notierte Qual. extra fein trotz aller neuen Teerfarbstoffe noch 27 M. Preisbestimmend waren bis in die siebziger Jahre ausschließlich die Ernteergebnisse, vor allem die indischen, denen im ganzen genommen ein steigender Bedarf gegenüber stand.

Ernten Indiens:

1. Durchschnitt	1812—1884	3 581 490	kg,
2. kleinste	1819	2 244 000	„
	1861	2 250 000	„
3. größte	1843	5 676 000	„
	1884	5 412 000	„

Die Produktion Javas war 1880—1884 gleich 422 000 kg jährlich, 1885: 601 000 kg, 1886: 612 000 kg, letztere beiden Ziffern bedeuten eine Überproduktion und drückten entsprechend auf die Preise.

(Zum Vergleich: Geschätzte Gesamternte der Erde an natürlichem Indigo im Jahre 1900: 8 000 000 kg.)

Es sei hier noch bemerkt, daß seinerzeit in Madras Indigo vielfach mit Teerfarben gefälscht wurde. Dies trug nach dem Bekanntwerden selbstverständlich nicht zum Vorteil der Preise bei. Brunck*) schätzt den Wert einer Gesamternte zu den früheren üblichen Preisen auf 80 bis 100 Mill. Mark, nach v. Georgewics**) stellt sich dieselbe allerdings bloß wie folgt ein: der wichtigste Naturindigo, Bengalindigo, kam 1876—1902 in einer Durchschnittsmenge von 4 650 000 kg auf den Markt. Verkaufswert 7 M. per kg = ca. 32 000 000 M. Der frühere Wert einer Jahresproduktion

1. Kurpahindigo 8 Mill. Mark,
2. Java 5 „ „
3. alle übrigen Sorten 10—12 Mill. Mark.

Daher ist hiernach der Gesamtwert einer früheren Jahresproduktion an natürlichem Indigo etwa gleich 56 Mill. Mark. Nach unsern Zusammenstellungen kostet indessen Naturindigo

1. extra fein 1876 Mark 22 per 1 kg,
2. Bengalindigo 1899 „ 15 „ 1 „
3. Bengalindigo 1900 „ 12 „ 1 „

Demnach scheint der Wert für Bengalindigo von Georgewics mit 7 M. per 1 kg viel zu niedrig gegriffen zu sein. Er benutzt anscheinend heutige Preise, woraus sich die Differenz mit den Angaben Bruncks erklären dürfte.

Über die Geschichte des künstlichen Indigos wird nachstehendes von Interesse sein***). 1869 hatte Kekulé auf Grund seiner Theorien die Zusammensetzung des Isatins vorausgesagt. Hierauf fußend gelang es Baeyer und Emmerling 1870 den ersten künstlichen Indigo aus Isatin herzustellen, Isatin hinwiederum konnte man damals nur aus natürlichem Indigo gewinnen. Diese erste Synthese wurde daher erst vollständig, als Baeyer 1878 Isatin aus Phenylessigsäure aufbaute. Kurz nach 1870 haben dann auch Engler und Emmerling bei einer Arbeit über Orthonitroazetophenon Spuren künstlichen Indigos erhalten. In diesem seinem Embryonalstadium haben ferner Claißen und Shadwell, Schüler von Kekulé, eine Indigosynthese ausgearbeitet, die aber auch nur historisches Interesse besitzt.

---

*) H. Brunck, Ber. der deutsch. chem. Ges. 1900. Entwicklungsgesch. der Indigofabrikation.

**) v. Georgewics, über Indigo, Chem. Ztg. 1904, Nr. 26.

***) v. Baeyer, zur Gesch. der Indigosynthese. Ber. der deutsch. chem. Ges. 1900.

Damals schwankten die Preise für das natürliche Produkt sehr und als gegen Ende der siebziger Jahre die englische Regierung ernsthaft daran ging, die farbigen Arbeiter in den Indigoplantagen gegen die brutale Ausbeutung einer rohen Arbeitgeberklasse zu schützen, fürchtete man, daß die Produktion in den betreffenden Gebieten — ähnlich wie 1860 bereits unter denselben Umständen in Bengalen um die Hälfte — stark zurückgehen könnte.

Um 1877 war deshalb auf dem Indigomarkt, für den London und Rotterdam bestimmend waren, große Unsicherheit eingetreten, so daß einsichtsvolle Konsumenten- und Händlerkreise eine technisch durchführbare Synthese dringend herbeiwünschten.

Der Gedanke künstlicher Gewinnung im großen tauchte aber den Farbenchemikern erst zu Beginn des Jahres 1880 auf, als v. Baeyer daran ging, für seine Synthesen statt der Phenylessigsäure die Zimtsäure heranzuziehen. Das betreffende erste Patent war vom 19. März 1880 datiert, an Adolf Baeyer in München erteilt und auf die Badische Anilin- und Sodafabrik übertragen. Es beginnt:

„Meine Erfindung bezweckt die Darstellung des Indigblaus und verwandter Farbstoffe aus Derivaten der Orthonitrozimtsäure. . . . . "

Wesentlich erleichtert wurden dem Erfinder diese Arbeiten durch Untersuchungen über Zimtsäure die Beilstein, Glaser, Kuhlberg u. a. in den sechziger und siebziger Jahren ausgeführt hatten. Die Farbwerke Höchst beteiligten sich später an v. Baeyers Patenten.

Zunächst gelang es, die Zimtsäure, die, nach Perkin, aus dem Benzaldehyd (seit Fabrikation des Bittermandelölgrüns) in der Technik darzustellen war, nach einem anderen billigeren Verfahren zu fabrizieren und dadurch zum billigen Fabrikprodukt zu machen. Indessen überstieg trotzdem der Herstellungspreis des künstlichen Indigos noch den des Naturproduktes bei weitem, ein Gramm des künstlichen Produktes stellte sich etwa so hoch wie ein Kilogramm des natürlichen. Auch ein Verfahren der Erzeugung von Indigo auf der Faser blieb ohne Bedeutung. Man reduzierte zu diesem Zweck Propiolsäure, die 25 proz. in den Handel kam. Die Anwendung stellte sich folgendermaßen ein:

1 kg 25 proz. kostete 12 M. ab Ludwigshafen, daher
1 kg 100 proz. Propiolsäure ca. 50 M. ab Ludwigshafen.

Dieselbe gibt nach der Theorie 68,58 Proz. Indigo
in der Praxis aber nur 40 „ „
daher kostet selbst bei theoretischer Ausbeute 1 kg Indigo noch 73 M., in Wirklichkeit aber 100 M.

Um damals auf Erfolg rechnen zu können, mußte der Indigosynthetiker berücksichtigen, daß bei der üblichen rohen Bereitungsweise in den Tropen viel Farbstoff verloren ging, bei Konkurrenz durch das künstliche Produkt würde man selbstverständlich auf höhere Ausbeute, reineres Material, bessere Kultur und ausgewähltes Saatgut sehen. Im ganzen betrachtet, waren die damaligen Verhältnisse also für künstlichen Indigo recht wenig aussichtsvoll. Die auf dem Gebiete des Naturproduktes noch zu erstrebenden Verbesserungen führten auch etwas später (1886) dazu, daß eine Londoner Firma, die unter Anwendung der möglichen landwirtschaftlichen Fortschritte arbeitete und nach neuer Methode extrahierte, 50 Proz. mehr Ausbeute erhielt. Vom Benzaldehyd aus zum Indigo zu gelangen, wurde immer unwahrscheinlicher. Das Ausgangsmaterial für Benzaldehyd, das Toluol, war eine unsichere Grundlage. Dasselbe wurde überhaupt gegen frühere Jahre höher bewertet und war nur in beschränktem Maße zu haben. Auf 4 Teile Benzol wird 1 Teil Toluol frei, wollte man daher mehr Toluol isolieren, so mußte für die vierfache Quantität Benzol Verwendung geschaffen werden. Auch bei der heute möglichen vervollkommneten Methode der Indigosynthese aus Toluol ist nur eine Ausbeute von 1 kg Indigo auf 4 kg Toluol möglich. Nach Brunck beträgt der Weltkonsum an Indigo 1900: 5 000 000 kg 100 proz. Da nun heutzutage nur 5—6000 Tonnen Toluol gewonnen werden, so würde diese Menge nur zur Darstellung von $^1/_4$ des Weltkonsums ausreichen.

Dazu kam zweitens, daß die Rentabilität der Indigosynthese aus Toluol, (Benzaldehydzimtsäure) von der Verwertung der reichlich entstehenden Abfallprodukte abhängig sein würde. Der erste dauernde Erfolg der Synthese aus Toluol war die Darstellung des sogen. Indigosalzes (Kalle & Co. 1893). Dasselbe läßt sich aber nur zur Erzeugung von Indigodrucken auf Kattun verwenden.

Die Hauptarbeit für die Indigochemiker mußte es bleiben, ein in reichlichem Maße vorhandenes billiges Ausgangsmaterial zu finden. Heumann teilte 1890 mit, daß es ihm gelungen sei, vom Phenylglykokoll durch Schmelzen mit Ätzkali zum Indigo zu gelangen. Das Rohmaterial des Phenylglykokolls ist Anilin.

Man hatte so ein billiges Ausgangsmaterial, aber die Ausbeuten befriedigten bei weitem nicht. Heumann hatte ferner gefunden, daß man von der Anthranilsäure ausgehend, Indigo darstellen könnte; noch war Anthranilsäure indessen sehr teuer. 1890 hatten nun van Dorp und Hoogewerff gezeigt, daß man aus Phthalsäure Anthranilsäure erhalten könnte. Indem man ihre Methode benutzte, war man mit der Phthalsäure auf Naphtalin als Grundlage der Indigofabrikation gekommen. Dadurch, daß es bald darauf gelang, die Oxydation des Naphtalins statt wie bisher mit der teuren Chromsäure mit Hilfe von rauchender Schwefelsäure auszuführen, wurden ihre Gestehungskosten verringert, und als man später Winklers Kontaktverfahren zur Regeneration der verbrauchten Schwefelsäure heranzog, hatte man im Luftsauerstoff das denkbar billigste Oxydationsmittel für Naphtalin gefunden.

Weitere Verbesserungen unter anderem in der Gewinnung des Chlors, das in großen Massen verbraucht wurde (damals wurde 1. die elektrolytische Darstellung mehr gebräuchlich, 2. die Verflüssigung des Chlors zuerst angewandt), trugen dann noch das ihrige dazu bei, die Gestehungskosten für künstlichen Indigo aus Naphtalin zu verringern. Brunck sagt über Naphtalin a. a. O. als Ausgangsmaterial der Indigofabrikation nach der modifizierten Heumannschen Synthese wörtlich: „In Naphtalin ist in der Tat ein Rohmaterial vorhanden, welches der Indigofabrikation in geradezu beliebiger Menge zur Verfügung steht. Der jährlich auf Kohlenwasserstoffe verarbeitete Steinkohlenteer, welchen ich mit zwei Drittel der Gesamtproduktion annehme, enthält nach meiner auf zuverlässiger Information beruhenden Schätzung 40 bis 50000 Tonnen Naphtalin, wovon aber nur 15000 dem bisherigen Bedarfe entsprechend isoliert werden. Für die Zwecke der Indigofabrikation bleiben demnach mindestens 25000 Tonnen Naphtalin übrig, die bisher mangels geeigneter Verwendung zu Ruß verbrannt wurden oder in den Schwerölen gelöst blieben, aber in gleicher Weise und mit den gleichen Kosten wie die genannten 15000 Tonnen isoliert werden können. Das so zur Verfügung stehende Naphtalin ist aber mehr wie ausreichend um den zur Fabrikation des Weltkonsums von Indigo erforderlichen Bedarf zu decken."

1886 hatte Naturindigo 22 M. per 1 kg notiert. 1887 war er auf 15 M. gesunken. Es mochte dies zurückzuführen sein

1. auf die allmählich keineswegs unbedenklich gewordenen Konkurrenz der Teerfarben
2. auf verbesserte Arbeitsmethode in den Tropen sowie
3. auf die guten fünfundachtziger und sechsundachtziger Ernten in Niederländisch-Indien.

Vom künstlichen Produkt, von dem nach Baeyers Patenten in den ersten sechziger Jahren so viel die Rede war, hörte man nichts mehr, die Sicherheit des Marktes kehrten zurück und bald erholten sich die Preise für längere Jahre wieder einigermaßen, so daß 1896, also 10 Jahre später, der Durchschnittspreis wieder 17 M. war.

Als dann aber von Ende des Jahres 1897 an die Badische Anilin- und Sodafabrik mit ihrem künstlichen Indigo definitiv Konkurrenz bot, da begann für den Pflanzenindigo die Zeit der permanenten Krise, die er nach Analogie des alten Krapp sicherlich nicht wird überwinden können.

Die Preise gehen jetzt ständig zurück, Naturindigo (Bengal) 1899: 13 M. per 1 kg, 1900: 12 M. Das neue künstliche Produkt unterbietet das pflanzliche stets um ein bis zwei Mark. Wie einige Jahrhunderte früher die Waidbauern gegen den indischen Farbstoff, so suchen die Interessenten jetzt auch die maßgebenden Kreise gegen das künstliche Produkt mobil zu machen, man dichtet ihm die verschiedensten schlechten Eigenschaften: schwierige Ausfärbung usw. an. Dies alles konnte jedoch den Siegeslauf des neuen synthetischen Stoffes nicht einmal kemmen.

Die Erfolge der Bad. Anilin und Sodafabrik ließen auch die andern Firmen nicht ruhen und besonders die Höchster Farbwerke konnten jenen durch Umgehung der Patente scharfe Konkurrenz bieten.

Letzterem Umstande dürfte es wohl zuzuschreiben sein, daß Indigo seit 1900 weiter gesunken ist und 1903 etwa 7,50 M. per 1 kg (künstl. Prod.) kostet, gegen 8—10—12 M., je nach Marke, für das natürliche Produkt. Wie auf diesem Gebiete gearbeitet worden ist, mag der Umstand dartun, daß 1900 bereits 152 Patente existierten, welche die technische Darstellung des Jndigos resp. seiner Zwischenprodukte zum Gegenstande haben, ihre Zahl ist seitdem noch beträchtlich gewachsen.

Synthetischer Indigo kommt als trockenes Pulver und als 20prozentige Paste in den Handel, er enthält ca. 98 Proz. reines

Indigoblau. Die Ausbeuten aus 100 kg Steinkohlenteer mit 2 Proz. Naphtalin sollen sich auf 0,7 kg Indigo belaufen.

Die Vorteile, die der synthetische Indigo, abgesehen vom niedrigeren Preise, vor dem natürlichen bietet sind

1. sein gleichmäßiger stets gleicher Gehalt;
2. seine äußerst feine Verteilung und dadurch bequemere Anwendung, wozu noch kommt, daß er
3. den Konsumenten aus der Abhängigkeit vom Händler befreit, der Indigo früher nur nach äußeren Merkmalen, nicht nach dem Gehalte verkaufte. Durch den künstlichen Indigo wurde
4. die Geheimniskrämerei in der Blaufärberei beseitigt.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik produzierte allein bereits 1900 so viel Indigo als auf 100 000 ha wachsen könnte. Nach von Georgewics (Chemiker-Zeitung 1904, Nr. 26) fabrizieren heute die Badische Anilin- und Sodafarik und die Farbwerke Höchst zusammen 3 000 000 kg Indigo 100prozentig im Gesamtwerte von 25 000 000 M. Ist der Wert der Gesamtjahresproduktion augenblicklich 50—60 Mill. Mark, so würde damit die Hälfte alles Indigos in Deutschland gewonnen. Nach Schätzungen von Fachleuten hat der Anbau um 52 % gegen 1898 abgenommen, man kultiviert ihn nur noch auf reicheren Böden.

Ähnliche Angaben finden wir auch bei Reißert*).

Die Produktionsverhältnisse des Indigos waren folgende: In Bengalen wurden gebaut

1901: 126 036 ha,

1902: 102 667 ha. Rückgang gegen die letzten fünf Jahre 48 %.

Anbaufläche in ganz Indien

1902: 212 000 ha,

1903: 218 000 ha. Die Zunahme ist durch den niedrigen Stand der Preise der in Betracht kommenden Kulturpflanzen gegen das Vorjahr zu erklären.

Welternte an Naturindigo 1901: $3^1/_2$ Mill. kg. 100 prozentig,

1902: 3 „ „ 100 „

Deutschland produziert allein in Frage kommende Mengen künstlichen Indigos. Diese deutsche Produktion ist daher gleich der Weltproduktion minus dem in Deutschland konsumierten Quan-

*) Zeitschrift für. angew. Chemie 1904, Nr. 16.

tum des synthetischen Produktes, welches insgesamt auf einen Wert von 10—13 Mill. geschätzt wird. Deutschland exportierte 1901: 2672500 kg, 1902: 5284300 kg, 1903 (erste neun Monate) 5021 100 kg. Da Reißert nicht angibt, wie hochprozentig diese Menge ist, so könnte man fast glauben, daß sie für 100prozentige Ware etwas zu hoch gegriffen ist, wenn auch infolge der stark gesunkenen Preise der Konsum gestiegen ist. Jedenfalls decken sich die Zahlen nicht mit den Notizen von v. Georgewics (s. o.)

In Deutschland und Österreich wird Pflanzenindigo nur noch zum Ansetzen der Küpe gebraucht, mehr aber in Holland, welches den meisten Pflanzenindigo, (Java) aus chauvinistischen Gründen trotz seines höheren Preises (10 M.), konsumiert.

Andere Kreise haben sich nun in den letzten Jahren gleichfalls erfolgreich mit der Indigosynthese beschäftigt. Bedeutungsvoll dürfte eventuell*) die Sandmeyersche Synthese, in Händen einer Basler Firma, bei der man in rationeller Weise wiederum vom Phenylglykokoll und damit vom Anilin resp. Benzol ausgehen will, werden. Man muß berücksichtigen, daß Anthranilsäure sich auch heute noch recht teuer einstellt und daß ferner die Ausbeuten der bisherigen industriellen Verfahren kaum noch steigerungsfähig sind, während Sandmeyers Versuche sich noch im Entwicklungsstadium befinden. Außerdem kann Anthranilsäure nur da gewonnen werden, wo man die gewaltigen Mengen anorganischer Zwischenprodukte selbst zu erzeugen vermag und auch die Abfallstoffe entsprechend verwerten kann, so daß die heutigen Methoden nur unter Aufwand allergrößter Kapitalien durchgeführt werden konnten. Es erscheint somit nicht unwahrscheinlich, daß man bei der Fabrikation von künstlichem Indigo schließlich doch auf Anilin resp. Benzol kommen wird.

Jedenfalls ist durch diese Ausführungen gezeigt, daß die Fabrikation des modernen künstlichen Indigo die Preise außerordentlich ermäßigt hat, und daß es nur eine Frage der Zeit sein wird, bis der Anbau von Indigofera anil vom Erdboden verschwunden sein wird; er würde schon viel mehr zurückgegangen sein, wenn es im landwirtschaftlichen Betriebe auch der Tropen so leicht wie im Fabrikbetriebe möglich wäre, mit den Konjunkturen die Erzeugnisse zu wechseln, es müssen vielmehr häufig mit Rücksicht auf Wirtschaftsorganisation und Fruchtfolge Kulturen beibehalten werden, die an sich nicht mehr genügend ren-

*) Friedländer, Fortschr. der Teerfarbenfabrikation 1900—1902, S. 518 ff.

tabel sind, man denke hierbei an den Rübenbau Deutschlands unter den heutigen Verhältnissen.

Falls es sich bewahrheiten sollte, daß eine Konvention zwischen den heutigen Hauptproduzenten, der Badischen Anilin- und Sodafabrik und den Höchster Farbwerken, geschlossen wäre, so könnte für die Zukunft eventuell eine geringe Steigerung der Indigopreise zu erwarten sein. Dies dürfte indessen kaum beträchtlich sein, da die Höhe von der Linie begrenzt wird, von der aus eine allgemeinere Gewinnung von Pflanzenindigo wieder lohnend wird.

Natürliche organische Farben.

Unter dem Einfluß der Teerfarben-Konkurrenz ist die Bedeutung der natürlichen Farbstoffe ständig zurückgegangen. Voraussichtlich werden sie, vielleicht abgesehen vom Blauholz, in wenigen Jahren gänzlich aus dem Gebrauch des Färbers verschwinden.

Welcher Laie denkt beim Thema der natürlichen organischen Farben der Textilfaser nicht alsbald an den königlichen Purpur des Altertums. Bekanntlich wurde derselbe aus dem Safte der Purpurschnecken der Mittelmeergestade bereitet. Der anfangs farblose Saft dieser Tiere färbte sich erst nach längerer Einwirkung der Luft (Oxydation). Witt meint, daß der Purpur aus Indigblau und einem unbeständigen Rot bestehe. Tatsache ist, daß antike Purpurzeuge heute blauviolett geworden sind. Da man mittelst der Teerfarben viel prächtigere Töne ausfärben kann, so würde Purpur heute, auch wenn man ihn künstlich bereiten könnte, kaum noch einen Handelswert besitzen.

Von den übrigen natürlich vorkommenden roten Farbstoffen seien erwähnt:

1. das Rotholz, aus Südamerika stammend. Sein Extrakt bildet mit Tonerde einen bläulich-roten, nicht sehr echten Farblack; in wenigen Jahren dürfte es kaum noch benutzt werden. Import und Preise gehen ständig zurück.

Import 1880: 3 033 100 kg,
1898: 1 000 000 „ (à Tonne 140 M.)

2. Die Cochenille mit dem Carmin (einziger heute noch gebräuchlicher tierischer Farbstoff). Es handelt sich dabei um eine Schildlaus, die auf mexikanischen Kakteen heimisch ist und später

nach anderen ähnlichen Klimaten verpflanzt wurde. Der Tonerdelack ist das Karmoisin; der Zinnlack der Scharlach für Wolle sehr geeignet. Teneriffa führte allein 1869 noch 858 Tonnen Cochenille aus. Bis zum Anfang der siebziger Jahre wirkten die Anilinfarben auf die Cochenille nur insofern ein, daß sie übermäßige Preisschwankungen verhüteten. Aber schon um 1875 drückte das Anilinrot stark (Cochenillepreis 1870 ca. 6 M. per 1 kg gegen M. 3,20 im Jahre 1875). Die späteren Erfindungen verschlechterten den Cochenillemarkt mehr und mehr, besonders übten die künstlichen sogenannten Scharlachfarben auf den Konsum der Wollfärber ihren Einfluß aus. Die Grießschen Azofarben mit den einfachen Fabrikationsmethoden und geringen technischen Ansprüchen an Apparate konnten selbst dem Anfänger die Einführung wertvoller wohlfeiler Ersatzmittel möglich machen. Die Preise sind denn auch später entsprechend weiter zurückgegangen. 1898: M. 2,20 per kg. 1901: M. 1,90. Der Import 1878: 508 Tonnen, 1898: 88 Tonnen, 1901: 56,8 Tonnen. Der Farbstoff beschränkt sich in seiner Anwendung auf wenige Spezialzwecke (Haushalt Malerei). Die übrigen natürlichen roten Farbstoffe haben jede Bedeutung verloren.

An blauen natürlichen Farben wird neben dem Indigo noch das bisher nicht vollkommen zu ersetzende Blauholz benutzt, Hämatoxylon campechianum, aus Mittelamerika stammend. Neben seinen blauvioletten Tonerde- und blauen Kupferlacken sind es vor allem die mittelst Eisen und Chrom hervorgerufenen schwarzen Niederschläge, die das Blauholz für die Tuchfärberei so wertvoll machen. Seiner bisherigen Unentbehrlichkeit entsprechend haben die Preise des Blauholzes am wenigsten gelitten; der Import allerdings ist gegen frühere Jahre nicht unbeträchtlich verringert worden. Überall da wo es auf Säureechtheit ankommt, benutzt man statt des Blauholzes jetzt Teerfarben.

Import 1890: 42 000 Tonnen
„ 1898: 25 000 „ à 120 M.
„ 1901: 16 600 „ „ 100 „

Der Ersatz des Blauholzes ist das einzige Gebiet der organischen Farbstoffe auf dem sich noch Resultate erzielen lassen, die mit den bisherigen Errungenschaften zu vergleichen sind, mit denen also die Schüler der Hofmann, Baeyer, Gräbe, Heumann u. A. ähnliche Lorbeeren ernten könnten.

Von gelben und braunen Farbstoffen wären zu nennen Gelbholz und Catechou, doch verschwinden auch sie bis auf einige Reservate bald.

Am längsten werden sich natürliche Farben wohl in der Malerei (hier wird auch das Minimum an Krapp, 1898: 8 Tonnen à 450 M., verbraucht) und der Fabrikation der Spirituslacke (Pigmente) aus Bequemlichkeitsgründen erhalten.

Deutschland führte an natürlichen Farbstoffen mehr ein als aus.

	1890	1901
Blauholz	42 000 Tonnen	16 600 Tonnen
Andere Hölzer . .	10 000 „	1 900 „
Farbholzextrakt .	4 100 „	1 700 „
Wert:	102 Mill. M.	30 Mill. M.

Ätherische Öle und Riechstoffe.

Wir beabsichtigen an dieser Stelle nur einen Überblick über dieses interessante Kapitel zu geben und verweisen zum Zwecke eines Spezialstudiums auf die vorzüglichen „Berichte“ von Schimmel & Cie, Miltitz bei Leipzig.*)

So lange es eine gewisse nicht mehr ganz primitive Kulturform gibt, so alt ist auch der Gebrauch wohlriechender Supstanzen, sei es, daß man sie in natura (Moschusbeutel) benutzte oder durch eine ziemlich rohe Destillation wohlriechender Pflanzenteile mittelst Wasserdampfes als ätherische Wässer und Öle gewann. Man fabrizierte durch Destillation das Kassiaöl (Zimtöl), Lemongrasöl in Indien und seit uralten Zeiten das persische Rosenöl. Später kam diese Methode nach dem Balkan und wird dort heute auf Rosenöl (Bulgarien, Türkei) ziemlich primitiv angewandt. In Deutschland arbeitet man bereits gleichfalls länger nach dem Prinzip der Dampfdestillation bei einigen einheimischen Gewürzpflanzen: in den sogenannten Anisbrennereien Mitteldeutschlands auf Anis-, Kümmel-, Pfeffermünze- und Fenchelöl. Es sind das lauter Kleinbetriebe, die sich mit einheimischen Erzeugnissen beschäftigen, dieselben kommen heute auf dem Weltmarkte nicht mehr in Betracht. Wasserdampf läßt aber gerade die feineren

*) Vgl. auch Gildemeister und Hoffmann, Die äther. Öle; H. Hirzel, Toilettenchemie.

Duftstoffe nicht unverändert, es tritt leicht Verharzung und dadurch eine Wertbeeinträchtigung ein. Um dies zu vermeiden, lernte man schon frühzeitig die feineren Pflanzen (Blüten) nach anderen Verfahren behandeln, um ihren Duft in substanzielle Form überzuführen.

Fette besitzen die Eigenschaft, Riechstoffe jeder Art durch Absorption in hohem Maße festzuhalten. Behandelte man nun Blüten mit geschmolzenem geruchlosem Fett, so reichert sich dieses nach mehrmaliger Wiederholung sehr mit dem Öl der Blüten an, und man erhält eine gute Qualität konzentrierter Pomaden z. B. von Orangenblüten, aus denen man die betreffenden Öle durch Behandeln mit Alkohol extrahiert. Es ist dies die sogenannte Mazeration.

Später ging man dazu über, zwischen Glasplatten, die auf der unteren Seite mit Fett bestrichen und horizontal in Schränken angebracht sind, Schichten von Blüten zu streuen, nachdem man erkannt katte, daß die Riechstoffe, die eine lebende Blüte aussendet, viel feiner sind als die nach den beiden angegebenen Weisen gewonnenen. So behandeltes Fett liefert dann die feinsten konzentrierten Enfleuragepomaden (Jasmin, Veilchen, Tuberosen), von denen die besten Qualitäten das kg über 1000 M. kosten. Diese Industrie der natürlichen äterischen Öle und Pomaden ist heute für die Riviera von großer wirtschaftlicher Bedeutung (Grasse, Cannes).

Auch so lange die Fabrikanten bloß diese natürlichen Öle und Pomaden kannten, konnten sie eine große Anzahl der verschiedensten Essenzen und Parfümerien auf den Markt bringen, durch Mischungen der Grundsubstanzen waren sie in der Lage, jedem Modegeschmack Rechnung zu tragen. Der Schwerpunkt der Industrie lag in Frankreich (bis zum Fertigfabrikat: Seife, Toilettenparfüm) und dem Orient, während Deutschland, abgesehen von den angegebenen weniger feinen Ölen, jene Produkte nur für einen Teil des billigeren Inlandkonsums auf Parfümerien, Seifen, Liköre weiter verarbeitete. Als sich nun nach und nach die Kenntnisse der organischen Chemie befestigt hatten, wagte man sich mit den Hilfsmitteln moderner Wissenschaft an die Untersuchung jener altbekannten ätherischen Öle.

Es fand sich, daß die wenigsten einheitlicher Natur waren, die Hauptmenge des Öles bildeten organische Verbindungen, fettähnlichen Charakters, die eventuell als Verharzungen anzusehen

waren, während verhältnismäßig geringere Mengen, die man aus dem Öle isolierte, den Geruch in konzentrirterer Form besaßen. Man ging zunächst dazu über, raffinierte Öle, später die chemisch wichtigsten Riechstoffe der billigeren Öle darzustellen, z. B. gewann man krystallisiertes Menthol aus Pfeffermünzöl, Anethol aus Anisöl, Zitral aus Lemongrasöl etc. Solche Geruchsprinzipien waren selbstverständlich anfangs stets viel teurer als das Öl, aus dem sie gewonnen wurden, sie waren durch Patentschutz monopolisiert und konnten infolge mancherlei Vorteile (Garantiegehalt), die sie vor den gewöhnlichen Ölen boten, höhere Preise notieren. Nach wenigen Jahren pflegten sich aber diese einfach zu gewinnenden Körper ihrem Ausgangmaterial eng anzuschließen. Menthol kostete z. B. 1881: 100 M. per 1 kg, 1884: 72 M. per 1 kg, 1890: 21 M., 1895: 32 M. per kg. Die beiden letzten Zahlen weichen nur noch wenig vom Preise des Pfeffermünzöls ab. Obwohl es allmählig gelang, die chemische Konstitution dieser Stoffe klar zu legen, ging man ihres verhältnismäßig niedrigen Preises wegen doch nicht dazu über, sie synthetisch zu fabrizieren. Abgesehen von dem Einfluße, den vervollkommnete Methoden der Extraktion der Rohstoffe ausübten, ließ sich aus der Art dieses Fortschrittes keinerlei Preisbeeinflußung für die betreffenden Substanzen ableiten.

Dies änderte sich aber, als man es unternahm, auch wertvollere Stoffe durchzuarbeiten. Anfangs der siebziger Jahre konnten Tiemann und Haarmann aus dem im Cambialsafte der Coniferen vorkommenden Coniferin durch Oxydation Vanillin, das Geruchsprinzip der Vanilleschote, isolieren. Zur selben Zeit klärten sie auch die Konstitution des Vanillins auf, womit sie den Grund zur späteren auf verschiedenen Wegen gelungenen eigentlichen Synthese legten. Auf der Überführung von Coniferin gründete sich die nachherige Industrie der künstlichen Riechstoffe. Der Hauptvorteil des Vanillins vor der Vanillienschote lag in seinem stets gleichmäßigen Gehalte. Da 20 g Vanillin gleich 1 kg Vanille sind, so war für den Konsumenten auch bei den damaligen hohen Preisen des Vanillins noch immer eine Ersparnis von 15 bis 20 Proz. in der Anwendung des künstlichen Produktes zu erzielen. 1876 wurde Vanillin in den Handel gebracht und kostete 7000 M. per 1 kg. Nach einigen Jahren gelang es, Vanillin aus dem billigeren Eugenol, das aus Gewürznelken hergestellt wird, zu fabrizieren. Um den Konsum zu animieren und auch um die natürliche Vanille zu schädigen, ging man successive mit den

Preisen zurück, was noch dadurch gewaltsam beschleunigt wurde, daß Konkurrenzfirmen Umgehungspatente des Vanillins ausbeuteten. 1877: 4000 M. per 1 kg, 1880: 1600 M., 1890: 700 M., 1895: 560 M. Als dann die Patente eines nach dem anderen abliefen, sank der Preis so weit, daß es heute kaum noch rentabel ist, diesen Artikel zu erzeugen. 1900: 80 M., 1902: 60 M. 100 kg kosten also heute nicht mehr so viel wie anfangs 1 kg. Selbstverständlich ist auch der Preis der Vanille sehr gedrückt worden: ihre Hauptkonsumenten, Chokoladen- und Liqueurfabrikation, haben sich von ihr abgewandt, sie gebrauchen ausschließlich das künstliche Produkt; trotzdem wird sich indessen die Vanilleschote auch für die Zukunft behaupten; ihre Domäne ist der Haushalt, wo es der Hausfrau schwer begreiflich zu machen sein dürfte, daß Vanillin das allein in Frage kommende Prinzip der Vanille ist.

Den Fall, daß sich das alte natürliche Produkt neben dem neuen, wenn auch beschränkt, auf dem Markte erhält, finden wir auf diesem Gebiete stets wiederkehrend, es sind auf die Dauer immer die kleinen Konsumenten, und dann auch der feinste Luxuskonsum, die bei ihrem teureren natürlichen Artikel beharren.

Auf das Vanillin folgte die Darstellung des Heliotropins, des Cumarins (Waldmeister), des Isoeugenols, des Linalools etc. Der Preisgang dieser Körper ist ähnlich dem des Vanillins, dessen außerordentliche Höhe sie allerdings auch anfangs nicht notieren konnten, da für sie nicht der entsprechend große Bedarf vorliegt. Weitere Erfolge erzielte man auf dem schwierigeren Gebiete der Terpene, man baute das Terpineol auf, einen an die Flinderblüte erinnernden Duftstoff.

Eine der wichtigsten neueren Entdeckungen ist die Synthese des Jonons, 1893 durch Tiemann und Krüger. Die Erfinder glaubten damit das Parfüm des lieblichen Veilchens gefunden zu haben. Jonon riecht so intensiv, daß er nur in 10-prozentiger alkoholischer Lösung zu Zwecken der Parfüm- und Seifenfabrikation auf den Markt kommt; mit 100—150 g der Lösung parfümiert man 100 kg der bekannten Veilchenseifen. Heute, d. h. nach 11 Jahren, wird die 10-proz. Lösung noch mit 800 M. per 1 kg bezahlt. Es ist bisher noch nicht möglich gewesen, die betreffenden Patente wirksam zu umgehen. Man glaubte damals, die Kulturen der Veilchen an der Riviera und die der Florentiner Iriswurzel bald auf dem Aussterbeetat zu sehen. Indessen täuschte man sich hierin, das Publikum fand, daß Jonon mit der Feinheit

des Veilchens nicht konkurrieren könne und heute ist auch die chemische Verschiedeuheit beider Duftstoffe klargelegt. Jonon hat bis heute das natürliche Veilchen nicht nur nicht verdrängen können, sondern, im Gegenteil, erst recht in Mode gebracht, echte Veilchenparfümerien sind eher teurer geworden. Veilchenöl dürfte einer der kostbarsten aller Gebrauchsartikel sein*). 1 kg Veilchenöl aus 33000 kg Blüten à 2,50 M. = 80000 M. für das Rohmaterial, wozu noch die Kosten der Verarbeitung etc. kommen, so daß trotz des Jonons Veilchenöl sich mit ca. 100000 M. per 1 kg bewertet; auch das feine Resedaöl, für das man künstliche Ersatzstoffe auf den Markt gebracht hat, kostet noch immer über 30000 M. per 1 kg.

Trotzdem man nun in der Synthese von Riechstoffen Resultate wie Vanillin, Jonon etc. hatte, wurde auch auf dem Felde der Analysierung der älteren bekannten Öle rüstig weiter gearbeitet. Man konstatierte nach und nach, daß viele der feinen ätherischen Öle (Rosenöl, Jasminöl) ihren Duft einer Mischung von Stoffen verdanken, von denen man im Laufe der Jahre einen nach dem andern entdeckte; man fand z. B. beim Rosenöl, daß einer seiner Hauptdufträger das auch im billigen Geraniumöl reichlich vorkommende Geraniol ist. Auf Grund solcher Untersuchungen, von denen die einzelne nichts weiter als ein winziger Baustein eines keineswegs kleinen Gebäudes ist, war es dann möglich, daß deutsche Firmen künstliche Rosen-, Jasmin-, Ylang-Ylangöle etc. durch Mischung herstellten. Wenn diese auch keineswegs die die natürlichen Öle verdrängen oder für den feinsten Geschmack nur ersetzen können, so tragen sie doch jetzt schon wesentlich dazu bei, exorbitante Preissteigerungen zu verhüten und werden auf die Dauer wahrscheinlich auch einen verbilligenden Einfluß auf das Naturprodukt ausüben, da eben doch ein Teil des alten Bedarfes durch den neuen Artikel gedeckt wird.

Rosenöl. Niedrigster Preis 1854: M. 550.—, Durchschnittspreis 1850—1890: 880 M. per 1 kg. Einer der höchsten Preise war 1883 mit 1140 M. Türkische Ernte 1900: 3789 kg, bulgarische Ernte 1902: 3200 kg. Durchschnittspreis der letzten Jahre (unter dem Einfluß der verschiedenen künstlichen Riechstoffe) 550 bis 650 M. per 1 kg. Ätherische Öle sind sehr elastisch (in ihrer Qualität außerordentlich schwankend), das beweist u. a. die bulgarische Statistik von 1902. Im Jahre 1901 wurden dort gewonnen,

*) H. v. Soden über äther. Öle, Journ. f. prakt. Chem. Heft 6, 1904.

3260 kg, exportiert aber 5167 kg. Mithin mehr als die Erntemenge 1907 kg, die keineswegs aus den Jahrgängen vorher stammen, sondern durch Verfälschung mit billigem Geraniumöl hinzugekommen sind. Ein Steigen der Preise auf 1100—1200 M. dürfte gegenwärtig ausgeschlossen sein. Aus der heutigen sinkenden Tendenz des Rosenöls folgt weiter, daß die Versuche der Rosenölgewinnung in Deutschland, die teilweise in großem Maße angestellt worden sind, bei den hohen Bodenpreisen und Löhnen keine rechte Aussicht auf Erfolg haben, wobei vielleicht noch die klimatischen Verhältnisse mitsprechen mögen. Über ätherische Öle und Riechstoffe insgesamt ist zu bemerken, daß, wenn auch künstliche Produkte nicht in der Lage sein werden die natürlichen zu verdrängen, sie doch einen verbilligenden Einfluß ausüben werden, und das nicht nur als Surrogate im engsten Sinne z. B. Vanillin für Vanille, sondern auch dadurch (weil der Konsum an Aromaticis ein beschränkter ist), daß ein neu in starke Aufnahme kommender Artikel die übrigen beschränken muß.

Man besitzt nun heutzutage erstens eine große Anzahl natürlich vorkommender und künstlich hergestellter ätherischer Öle und Riechstoffe und kann zweitens durch Kombination jener ihre Zahl beträchtlich erhöhen, so daß es schon einer fundamentalen Neuerung oder Erfindung bedürfen wird, heute auf dem Gebiet der Riechstoffe einen neuen größeren Erfolg zu erzielen, so daß z. B. die Einführung eines neuen Pflanzenöls in den seltensten Fällen lohnend sein dürfte.

Man beschäftigt sich daher jetzt in der Hauptsache damit, für bewährte patentierte Artikel neue Synthesen auszuarbeiten und es läßt sich nicht leugnen, daß, so angefaßt, die Chemie und Industrie der künstlichen Riechstoffe noch ein recht dankbares Feld ist. Der Handel resp. die Gewinnung natürlicher ätherischer Öle ist sozusagen monopolisiert, es hängt der Preis dieser Stoffe, die noch nicht scharf durch Analyse zu kontrollieren sind, sehr vom Rufe ab, den die einzelne produzierende Firma genießt. (Monopolpreise.)

Für Deutschland ist aus der jungen Industrie der synthetischen Riechstoffe der Vorteil hervorgegangen, daß es — infolge klimatischer Verhältnisse könnten natürliche Produkte deutschen Ursprungs nicht zu Konkurrenzpreisen angeboten werden — auf dem Gebiete der chemischen Riechstoffe preisbestimmend ist und den größten Teil des Weltbbedarfs an denselben erzeugt.

Deutsche Ausfuhr an ätherischen Ölen und Riechstoffen (Halbfabrikate)	1898	287 100 kg im Werte von 2 871 000 M.
	1901	388000 „ „ „ „ 4658000 „
Einfuhr (haupts. nat. Produkte)	1901	417000 „ „ „ „ 5192000 „
Deutsche Ausfuhr (Seifen, Parfümerien, Fertigfabrikate)	1901	ca. 6271200 „ „ „ „ 15678000 „ à 2,50 M. per kg gegen 5,— M. per kg des Wertes der französischen Produkte in Frankreich (Inlandspreise).

Pharmazeutische Präparate.

In früheren Jahrhunderten wählte man die Heilmittel empirisch aus. Aberglaube spielte dabei eine große Rolle. Man benutzte sowohl solche organischen Charakters als auch Metallsalze. Unbewußt wandte man Jod bereits sehr lange in einer Reihe natürlicher Verbindungen ziemlich richtig an. Das 18. Jahrhundert erzielte mit steigender chemischer Erkenntnis eine Reihe von Erfolgen in theoretisch richtiger Anwendung anorganischer Verbindungen. Organische Heilmittel wurden in Gestalt von Extrakten und Decocten gereicht. In dem Maße, wie tiefer in die organische Chemie eingedrungen wurde, suchte man auch in die Wirkungsweise pflanzlicher Heilmittel System zu bringen.

Zuerst fand man, daß die Heilwirkung auf einzelnen aus den Abkochungen leicht zu isolierenden Substanzen beruhe. Die praktische Folgerung aus dieser Erkenntnis wurde gezogen, als man anfing, nicht mehr die Extrakte der Drogen mit ihrem wechselnden Gehalt zu benutzen, sondern deren ganze dosierte wirksame Prinzipien, z. B. statt Opium seine Alkaloide (die Firma E. Merck in Darmstadt stellte seit 1827 Morphin in größeren Mengen her) an Stelle der Chinarinde das Chinin (1828 Jobst in Stuttgart, jetzt Zimmer & Co. in Frankfurt a/M.)*).

Der nächste Schritt war das Studium der Konstitution jener wirksamen Substanzen. Man beabsichtigte Synthesen der natürlichen Heilmittel auszuführen. Wenn es nun auch heute möglich ist, eine ganze Reihe dieser Stoffe, z. B. Alkaloide, künstlich

*) Die Hauptindustrien Deutschlands, Leipzig 1904 III Bd., S. 503 ff Art 8 Industr. d. chem. pharm. u. dgl. Präparate.

aufzubauen, so lagen die wertvollsten Fortschritte doch auf einer anderen Seite jener Studien.

Man erkannte, daß es keineswegs das ganze Molekül war, welches die erwünschte physiologische Wirkung auslöste, sondern nur bestimmte Gruppen desselben. Diese wirksamen Teile suchte man jetzt in andere einfacher zusammengesetzte Körper einzuführen*).

Man mußte auf diese Weise Wirkungen erzielen, die nicht nur diejenigen natürlicher Körper kopierten, sondern durch geeignete Kombination im Molekül über die Natur hinaus neue physiologische Effekte auslösten. Man erhielt auch in der Tat eine Reihe äußerlich anscheinend verschiedener Stoffe mit gleichen physiologischen Wirkungen: es war in ihnen eben das wirksame Prinzip dasselbe; sie unterschieden sich in den meisten Fällen nur durch ihre entgiftenden Bestandteile. Es ist selbstverständlich, daß in jenem Jugendstadium der Arzneimittelsynthese viele künstliche pharmazeutische Präparate an die Öffentlichkeit kamen, die sehr schwere Nebenerscheinungen hervorriefen, da die entgiftenden Prinzipien noch nicht genügend studiert waren.

Es entstand die Unzahl von Medikamenten, durch die sich das ärztliche Publikum hindurchwinden mußte und die, bevor es gelungen war, die besten Repräsentanten der einzelnen Klassen (deren Nebenwirkungen am wenigsten der beabsichtigten zuwiderliefen) herauszufinden, viel Verwirrung anstifteten und die Arzneimittelsynthese jahrelang in argen Mißkredit brachte.

Es hatte so den Anschein, als ob die moderne synthetische Chemie eine ungeheure Zahl neuer Heilmittel geschaffen hätte, während tatsächlich nur wenige wirksame Grundsubstanzen gefunden wurden und daher nur wenige Arzneimittel als Gewinnst für die Therapie resultierten.

Bis jetzt haben sich aus jeder Klasse nur ein, höchstens zwei Repräsentanten behaupten können, so ist z. B. von der Menge der synthetischen Fiebermittel der verschiedensten Klassen heute im ganzen kaum ein halbes Dutzend übrig geblieben.

1. Antipyretica.

Das wichtigste der Fiebermittel war und ist noch heute das Chinin, das Hauptalkaloid der südamerikanischen Chinchonarinden; nach Trennung von den Nebenalkaloiden bringt man es

*) S. Fränkel, Arzeneimittelsynthese, Berlin Ol. Einltg. VII.

zumeist als Chininsulfat in den Handel. Bis in die Mitte der achtziger Jahre richteten sich die Preise im großen und ganzen nach Angebot und Nachfrage, wenn auch infolge von Börsenmanövern — Chinin war von jeher ein beliebtes Spekulationsobjekt — einzelne Jahrgänge sich von dieser Linie entfernen konnten. Infolge produktionsreduzierender Kriege der südamerikanischen Staaten untereinander, bedarfsteigernder Kriegszüge anderer Nationen nach Fiebergegenden und infolge von Epidemien schwankten die Marktverhältnisse dieser Substanz außerordentlich stark.

Es kostete Chininum sulfuricum z. B. 1862: 228 M. per 1 kg, 1868: 147 M., seinen höchsten Stand erreichte es 1878 mit 490 M. per 1 kg.

Bereits um die Mitte des 18. Jahrhunderts hatte man die Chinchonakultur in Niederländisch-Indien und kurze Zeit darauf auch in Britisch-Indien eingeführt, aber erst in den sechziger und siebziger Jahren des abgelaufenen Jahrhunderts, konnten die indischen Rinden stärkeren Einfluß auf den Markt gewinnen. In den achtziger Jahren war dann die indische Produktion schon so weit fortgeschritten, daß ein Überangebot Platz griff und der Schwerpunkt der Rindenkultur nicht mehr in Südamerika, sondern in Java und Ceylon lag.

1895 betrug die Produktion in Java: 220,000 kg Rinden
in Ceylon: 10,000 kg „
in Südamerika: 25,000 kg „
also Weltproduktion: 255,000 kg Rinden,

dem stand ein Gesamtbedarf von nur 230,000 kg gegenüber.

Um ein richtiges Verständnis für die allmählich entstandenen Verhältnisse zu gewinnen, ist auch Nachstehendes zu beachten.

Wilde südamerikanische Rinden enthalten bloß $^1/_2$—$2^1/_2$ Proz. Chinin, während es durch Kultur und Selektion der Pflanzen gelang, in Indien bis zu 15 Proz. zu erzielen. In einer derartigen Steigerung der Ausbeuten, die ohne allzugroßen rentenzehrenden Mehraufwand an Arbeit erzielt wurde, ist ein wichtiger Grund mit für die bereits vor Einführung der Surrogate entstehende Überproduktion zu suchen. Dies führte dazu, daß in zufällig denselben Jahren, welche die ersten beachtenswerten künstlichen Antipyretica brachten, die Chininkoalition zerfiel und damit der Preis für Chininum sulfuricum von 315 M. per 1 kg im Jahre 1882 auf 125 M. in 1885 sank.

Bei Untersuchungen über die Konstitution stellte man fest, daß beim Aufspalten des Chininmoleküls Chinolin entsteht, weshalb man jahrelang im Chinolin die Muttersubstanz des China-Alkaloids sah. Chinolin wurde auf seine physiologische Wirkung geprüft, und man fand, daß es temperaturerniedrigende Eigenschaften besitze. Es war demnach beim damaligen Stand der Wissenschaft nicht ausgeschlossen, daß dasselbe zugleich auch die wirksame Gruppe des Chininmoleküls bildete. In natura genossen ist Chinolin ein so heftiges Herzgift, daß man es unverändert nicht verwenden kann.*)

Die damaligen Arbeiten gingen alle darauf aus, unter Benützung des künstlichen Skraupschen Chinolins den Chininkomplex aufzubauen, oder doch wenigstens Chinolin durch Einführung geeigneter Radikale soweit zu entgiften, daß es als Surrogat verwendet werden konnte. Durch solche Synthesen entstanden Thallin und Kairin, die ersten künstlichen Antipyretica. Kairin kam 1883 von den Höchster Farbenwerken aus zum Verkauf, konnte aber seines hohen Preises wegen vorläufig nicht mit dem Chinin konkurrieren. Außerdem konstatierte man bald, daß beide Medikamente doch noch recht üble Nebenerscheinungen zeitigten, so daß sie nach einigen Jahren, als man bessere Mittel gefunden hatte, wieder von der Bildfläche verschwanden.

Chinolin wurde unterdessen weiter nach allen Richtungen hin bearbeitet. Es entstand eine Reihe von Dervivaten, die seine antipyretischen Eigenschaften besaßen, von denen aber auch keins genügend entgiftet war, so daß man das Chinolin später ganz fallen lassen mußte.

Unter Anderen beschäftigte sich damals Knorr mit Arbeiten über die Chininsynthese. Obgleich er wohl falsche Ansichten über die Konstitution des Chinins gehabt hat, gelang es ihm doch, eines der wertvollsten synthetischen Antipyretica, welches zugleich den größten materiellen Erfolg erziehlt hat, das Antipyrin (von den Höchster Farbwerken zuerst fabriziert), aufzufinden. Dasselbe besitzt ausgezeichnete temperaturerniedrigende Kräfte, ohne dabei das Blut ungünstig zu beeinflussen. Allerdings ist auch ihm die spezifische Wirkung des Chinins gegen die Malaria nicht eigen. Es kam zu 120 M. per 1 kg in den Handel und konnte diesen Preis für die ganze Dauer des Patentes, bis 1898, behaupten, da

*) Fränkel, Arzneimittelsynthese, Berlin 1901, Seite 138.

die zuerst produzierende Firma durch Aufkaufen und Ausbeutung der Umgehungspatente sich das Monopol zu sichern wußte. Damals schätzte man die Selbstkosten auf 20 M. per 1 kg, so daß der glänzendste Gewinn resultierte. Nach Ablauf der Patente sank das Produkt sofort auf 25 M. im Herbst 1898. Einige Fabriken brachten ihre Ersatzmarken sogar noch billiger auf den Markt; heute kostet es, je nach Fabrikmarke, 15—25 M. per kg.

Antipyrin ist eine ziemlich komplizierte Verbindung, ein Pyrazolonderivat. Seine Wirkung dürfte auf den Pyrazolonring im Molekül zurückzuführen sein. Andere Chemiker machten sich sofort daran, verwandte Ersatzpräparate zu schaffen, keines erreichte jedoch das Antipyrin in irgend einer Beziehung.

Kurze Zeit nach Knorrs Entdeckung findet man durch Zufall, daß das Anilin, dieses billige Zwischenprodukt der Farbstofffabriken in hohem Grade antipyretisch wirksam ist. Anilin besitzt aber den Fehler, ein starkes Gift für die roten Blutkörperchen zu sein, es mußte deshalb entgiftet werden. Am besten bewährte sich zu diesem Zweck und war dabei am niedrigsten im Preise, die aus Essigsäure und Anilin als Ausgangsmaterialien hergestellte Verbindung, das Acetanilid, Antifebrin genannt. Man kaufte es 1886 für 65 M. per 1 kg, 1895 kostete es, da es keinen rechten Patentschutz erlangen konnte, 30 M. und 1890 nur noch 24 M.

Antifebrin ist indessen durchaus nicht ganz fehlerfrei, es wirkt erstens zu heftig in der Temperaturherabsetzung und hat zweitens auch die bösen Nebenwirkungen der Muttersubstanz (Blutgift, Collaps) nicht vollkommen aufgegeben; es dürfte sich hauptsächlich infolge seines billigen Preises im Gebrauch erhalten haben, „Antipyrin der Armen“. Bei Armen- und Kassenbehandlung läßt sich ja leider die Rücksicht auf den Preis der Medikamente nicht vollkommen beiseite setzen. Dazu kommt, daß von Großhändlern bedeutende Quantitäten Antifebrin dazu benutzt werden sollen, einen Teil der übrigen teuren Antipyretica, besonders zu Exportzwecken, zu verfälschen.

Der nächste praktische Gewinn in synthetischen Antipyreticis wurde durch das Studium der Stoffwechselprodukte nach Acetanilidbehandlung erzielt. Während die Entdeckung der antipyretischen und antineuralgischen Eigenschaften des Antifebrins eine mehr zufällige war, war das spätere Studium seiner verschiedenen Derivate etwas Systematisches; man suchte nach an-

deren Körpern, die sich vom billigen Anilin ableiteten und denen wohl die guten Wirkungen des Acetanilids zukamen, die aber frei waren von der verderblichen auf die roten Blutkörperchen. Aus Schmiedebergs Untersuchungen war bekannt, daß der Organismus Anilin durch Oxydation zu Paraamidophenol entgiftet. Synthetisches Paraamidophenol, ein billiger, leicht darstellbarer Körper, wirkt als Medikament bereits viel weniger giftig als Anilin. Auf dieser Grundbeobachtung beruht der Aufbau verschiedener seiner Abkömmlinge, deren hervorragendster das Phenacetin geworden ist.*) Dasselbe wurde 1888 zuerst von den Elberfeldern Farbenfabriken im großen hergestellt und kostete 100 M. per 1 kg. 1 g Phenacetin ist in seiner Wirkung gleich 2 g Antipyrin und 0,5 g Antifebrin, es steht also in der Mitte zwischen jenen beiden.

Antineuralgisch wirkt es noch besser als die beiden anderen Stoffe und da es ohne Herzwirkung ist, so kann man es als das harmloseste der Hauptantipyretica ansehen. Weil es von vornherein billiger war, so konnte es seinen Platz gut neben dem Antipyrin behaupten. Die Fabrikation des Phenacetins ließ sich nicht so vollständig, wie die des Knorrschen Produktes durch Patentschutz abschließen: Konkurrenz hatte es deshalb bereits 1892 auf 40 M. gedrückt. 1900 kostete es nur wenig mehr als 10 M. per 1 kg.

Salizylsäure läßt sich ebenfalls als Antipyreticum verwenden, sie wurde eine zeitlang besonders als Natriumsalycilat viel benutzt, doch lag ihre Hauptbedeutung immer auf anderem Gebiete und kommt sie heute kaum noch als Fiebermittel in Frage.

Es sind also vor allem Antipyrin, Antifebrin und Phenacetin die Surrogate, die das Chinin aus seiner Monopolstellung als einziges Fiebermittel verdrängt haben. Sie zeichnen sich neben ihrer Billigkeit besonders durch ihre antineuralgischen Effekte vor dem Chinin aus und haben dasselbe im Verein mit der stark gestiegenen Produktion an Rinden außerordentlich im Preisstand erniedrigt.

Chininum sulfuricum PG. 1862: 228 M. per 1 kg
1872: 282 „ „
1882: 315 „ „
1886: 96 „ „
1892: 38 „ „

*) Fränkel, Arzeneimittelsynthese, Berlin 1901, Seite 180.

In den letzten Jahren sind die Preise wieder ein wenig gestiegen, doch dürfte das nur vorübergehend sein. 1903 Chininum sulf. PG. 55 M.; gewöhnliches amorphes Produkt aber bloß 18 M. per 1 kg. Trotz all dieser Fortschritte ist indessen das Chinin bis heute unersetzlich geblieben und zwar seiner spezifischen Malariawirkung wegen, die keinem der bisherigen synthetischen Heilmittel eigen ist. Man schätzt aus diesem Grunde auch den Konsum der Ersatzantipyretica in der ganzen Welt auf wenig mehr als ein Viertel der Gewichtsmenge des Chinins.

In der Erforschung des Chinins wären noch bedeutungsvolle Resultate zu erzielen, sei es, daß es gelänge, dasselbe synthetisch aufzubauen, oder daß die bisher unaufgeklärte Konstitution so weit erforscht würde, daß man die wirksamen Gruppen in andere, einfachere Körper einführen könnte.

2. Schlafmittel.

Die ältesten Hypnotica dürften Opium und Alkohol sein, zu ihnen hat sich nach und nach eine außerordentlich große Menge künstlicher gesellt.

Auch hier läßt sich wieder konstatieren, daß diese Neuerungen sich auf wenige typische Vertreter reduzieren lassen, von denen hinwiederum nur einzelne wirtschaftliche Bedeutung erlangt haben.

Das Hauptalkaloid des Opiums ist Morphin, es wird als salzsaures Salz dem Konsum zugeführt. Obwohl dasselbe bis 1869 das einzige in der modernen Medizin verwandte Schlafmittel war, so war sein Bedarf doch klein zu nennen, verglichen mit der Menge, die jährlich im Orient, besonders in China und Indien, unabgeschieden im Opium verbraucht wurde. Die damaligen Preise richten sich daher weniger nach dem wachsenden Bedarf als woltätiges Hypnoticum als vielmehr nach dem Ausfall der Opiumernte in einem jener Hauptkonsumländer. Auch die sinkenden Preise späterer Jahre werden nur teilweise durch die künstlichen Schlafmittel veranlaßt, hauptsächlich wohl durch wachsenden Anbau von Mohn, den man an Stelle des alten Krapp und der wenig rentablen Getreidesorten kultivierte (rückgängige Getreidepreise der letzten Jahrzehnte). Um die Mitte der achtziger Jahre wird dann die sinkende Tendenz noch verstärkt durch einen

andern Umstand, der gleichfalls nichts mit Surrogatbeeinflussung zu schaffen hat; bei einem Nebenalkaloid des Morphins, dem Codeïn, hatte man wertvolle therapeutische Eigenschaften entdeckt, so daß Bedarf und Preise desselben rapid stiegen. Es wurde infolgedessen die Menge des Opiums, das auf Alkaloide zu verarbeiten war, nicht durch die erforderliche Quantität Morphium bestimmt, sondern durch das in viel geringerem Maße im Mohnharze vorhandene Codeïn. Dadurch wurden natürlich große Mengen Morphium disponibel, die auf den Preis drückten. Zum Teil gelangte dies überschüssige Morphium damals nach China, um an Stelle des Opiumrauchens, gegen welches die Regierung Miene machte einzuschreiten, zu Einspritzungen benutzt zu werden.

Später lernte man nun Codeïn aus Morphium fabrizieren, wodurch der ungesunde Zustand der Überproduktion etwas gehoben wurde (siehe auch Fränkel, Arzneimittelsynthese, p. 283).

Trotz der Zahl der Surrogate konnte man 1885 behaupten, daß der Morphiumkonsum nicht abgenommen habe; es sind eben Eigenschaften vorhanden, die es bis jetzt in vielen Fällen unersetzlich machen, vor allem die Möglichkeit, der subkutanen Injektion. Im Jahre 1872 als Chloralhydrat bereits drei Jahre lang in den Arzneischatz eingeführt war, kostete salzsaures Morphium 300—370 M. je nach Qualität per 1 kg. Aus den angegebenen Gründen sank es dann successive auf seinen niedrigsten Stand im Jahre 1886 mit 106 M. Als sich damals die Fabrikationsverhältnisse des Codeïns änderten und Codeïn selbst große Quantitäten Morphinsalz verbrauchte, hoben sich die Notierungen wieder allmählich ein wenig (1903: 140 M. per 1 kg). Daß sie viel höher steigen, ist nicht wahrscheinlich, dies würden die übrigen teils außerordentlich billigen Schlafmittel, die den Konsum heute an sich schon sehr beschränkt haben, nicht mehr dulden, außerdem würde man dann auch mehr Opium zur Verarbeitung heranziehen.

Das erste künstliche Schlafmittel war Liebreichs Chloralhydrat. Liebreich beobachtete, daß diese schon länger bekannte Substanz beim Behandeln mit Alkalien in Chloroform zerfiel. Aus der alkalischen Reaktion des Blutes schloß er daher, daß sich im Körper dieselbe Umsetzung vollziehen würde, und daß dann das hierbei entstehende Inhalationsanästheticum Chloroform Schlaf verursachen würde. Trotzdem seine Annahme, betreffend Zersetzung im Körper, eine unrichtige war, führte er dem

Arzneischatz mit seinen Arbeiten ein wertvolles Schlafmittel zu. Das unter Liebreichs Kontrolle fabrizierte Präparat kostete anfangs 480 M. per 1 kg.

Alle Welt stürzte sich auf das neue vorzügliche Hypnoticum, in Amerika und England wurde es trotz mancherlei ungünstiger Eigenschaften (Einwirkung auf das Herz, schlechter Geschmack) das Luxushypnoticum der Damenwelt.

Der Erfolg weckte die Konkurrenz, die den einfach herzustellenden Körper 1870 bereits zu 24 M. per 1 kg verkaufte. Die Preise sanken bis anfangs der achtziger Jahre weiter bis auf 8 M. (10 M. für Liebreichs Original); auf der Höhe von 8,40 resp. 10,50 M. konnten sie dann bis 1890 durch einen Zusammenschluß der Produzenten gehalten werden.

Damals kamen zahlreiche Derivate des Chloralhydrates an die Öffentlichkeit, aber keines übertraf dasselbe in der Wirkung oder konnte an Billigkeit damit konkurrieren, die meisten erreichten es noch nicht einmal. Wie in den meisten Fällen, so mußten auch hier gute Ersatzmittel darunter leiden, daß bei billigen Preisen gleichwertiger verwandter Produkte auf die Dauer das zuerst in den Konsum gelangte, den Markt behauptet.

Den niedrigsten Preisstand des alten Chloralhydrates zeigte das Jahr 1892 mit 3,40 M. resp. 6 M. für Liebreichs Original. Eine Konvention sorgte dann dafür, daß diese ruinös niedrigen Notierungen auf 6,25 resp. 8,50 M. stiegen, auf diesem Standpunkt hielten sie sich bis 1900, wo die Konvention wieder einmal zerfiel infolge Druckes der außenstehenden Konkurrenz.

1888 machten Baumann und Kast durch Zufall die wichtige Beobachtung, daß Sulfonal, an Tiere verfüttert, hypnotisch wirksam ist. Beide Forscher untersuchten darauf eine Reihe von Sulfonen und konnten Sulfonal, Trional und Tetronal als die besten ausscheiden. Diese Körper zeigten von allen damals bekannten Substanzen die wenigsten ungünstigen Nebenwirkungen. Sie zogen einen großen Teil des Bedarfs an künstlichen Schlafmitteln an sich, zumal sie gleich anfangs nicht allzu teuer waren (Sulfonal heute ca. 12 M. per kg, Trional: 90 M., wird aber bedeutend fallen, da sein Patent abläuft).

Außer diesen Sulfonen machten dem Standard-Präparat, dem Chloralhydrat, damals noch Paraldehyd und Amylenhydrat den Rang streitig, doch konnten sich dieselben nicht mit den Sulfonen messen.

Über Schlaf und Schlafmittel gewinnt folgende Theorie immer mehr Anhänger: Man nimmt an, daß durch Arbeitsleistung im Muskel Ermüdungsstoffe entstehen, welche den Schlaf hervorrufen. Während des Schlafes sollen diese Ermüdungsstoffe in unwirksame Verbindungen übergeführt und später auf dem normalen Wege zur Ausscheidung gelangen. Das Ideal wäre es deshalb, wenn man diese Ermüdungsstoffe künstlich darstellen und den Patienten eingeben könnte. Andererseits ist Harnstoff das Hauptzerfallprodukt der Eiweißstoffe im tierischen Organismus. Harnstoffderivate, die mit Alkoholresten verknüpft sind, haben nun tatsächlich teilweise hypnotische Eigenschaft. Emil Fischer und von Mering, die auf diesem Gebiete Versuche anstellten, entdeckten als das bisher am besten wirkende alkoholverknüpfte Harnstoffderivat 1903 das Veronal, von Merck in Darmstadt fabriziert. Die Wirkung tritt bereits bei der geringen Dosis von 0,25 g ein, ohne daß sich bisher üble Folgen zeigten. Veronal hat sich infolgedessen einer großen, noch immer wachsenden Nachfrage zu erfreuen. Es ist nächst dem Morphin heute das wichtigste Hypnoticum.

Wenn das höchste Ziel der Medizin und Chemie nun auch die Auffindung etwaiger Ermüdungsstoffe selbst bleiben wird und zweifellos unter den Harnstoffderivaten noch wertvolle Repräsentanten ans Licht zu ziehen sind, so ist der nächste Wunsch doch der, daß eine möglichst große Zahl verschieden gearteter Schlafmittel, die möglichst wenig ungünstige Nachwirkungen zeigen, entdeckt werden möchte, damit beim einzelnen Patienten Erscheinungen, analog dem Morphinismus, nach Möglichkeit vermieden werden. Hieraus folgt auch, daß dieses Gebiet der chemischen Industrie noch nicht, wie so manches andere, an Übersättigung leidet.

3. Jodoform.

Das Jodoform, CHJ_3, wird seit den Untersuchungen von Mosetig in der Chirurgie als trocknes Antiseptikum benutzt, seine granulationerregenden, heilungbefördernden Wirkungen haben ihm weittragende Bedeutung verliehen (siehe über diesen Gegenstand auch Fränkel). Es ist vor allem der hohe Jodgehalt der Verbindung, der diese Eigenschaften hervorruft. Man stellt Jodoform aus Alkohol oder Aceton dar, welche zusammen mit kaustischem Alkali erwärmt werden, indem man zugleich in die Lösung freies Jod, den teuersten Bestandteil des Präparates einträgt. Die Ausbeuten

waren früher sehr gering, sodaß Jodoform hoch im Preise stand, nach und nach verstand man die Verfahren zu vervollkommnen, wodurch das Produkt sich immer mehr an den Preis des benutzten Jodes anschließen konnte.

Im Anfang der sechziger Jahre notierte es noch das 10fache vom Jodpreise: 1 kg = 240 Mark gegen 24 Mark per 1 kg Jod (1861).

Jodoform ist nun keineswegs ohne alle Fehler, vor allem macht der charakteristische Geruch die Anwendung in vielen Fällen unmöglich, außerdem sind auch manche Personen spezifisch empfindlich gegen Jodoformbehandlung (Idiosyncrasie). Es ist desshalb erklärlich, wenn diese Gründe einerseits und der hohe Preis verbunden mit schwerem Gewicht, infolgedessen reichlichem Verbrauch, andererseits es veranlaßten, daß man schon frühzeitig nach Ersatzstoffen suchte. Man fand ihrer eine ganze Anzahl und die Konkurrenz derselben hat neben den erwähnten Erhöhungen der Ausbeute wohl dazu beigetragen, daß heutzutage der Jodpreis der Hauptpreisfaktor des Produktes geworden ist.

Den einzelnen chemisch-technischen Vervollkommnungen in der Jodoformfabrikation weiter nachzugehen, dürfte über den Rahmen dieser Untersuchung hinausgehen, da wir einerseits, wie auch in der Einleitung erwähnt, zum Studium der Patente übergehen müßten, andererseits auch viele derartiger Vervollkommnungen eines immerhin kleineren Artikels als Fabrikgeheimnis der Öffentlichkeit leichter zu entziehen sind.

Im Jahre 1872, zur Zeit des höchsten Jodpreises mit 102 Mark per 1 kg. kostete Jodoform nur noch das Doppelte also 204 Mark, 1882 bei einem Jodpreise von 21,50 Mark bloß 30 Mark, — 1892: Jodpreis 35 Mark, Jodoform 38,50, — 1900: Jodpreis 27,50 Mark, Jodoformpreis 34 Mark per 1 kg.

Das erste Surrogat war das Tetrajodpyrrol. Wegen seiner Reiz- und Geruchlosigkeit gewann es bald viele Anhänger, da es aber einen höheren Jodgehalt besitzt, so ist es schwerer und teurer, es hat sich daher auf die Dauer nicht halten können. Man hat sich im Laufe der Zeit auch vielfach bemüht, Jodoformverbindungen zu schaffen, die an sich geruchlos sind, doch sind diese Bestrebungen als aussichtslos zu betrachten, da der Geruch nicht durch eine Verunreinigung, sondern durch das Molekül selbst bedingt ist. Von Frankreich aus kommt sogar ein direkt parfümiertes Jodoformpräparat in den Handel, man sucht hier den Geruch zu verdecken, in Deutschland hat sich dasselbe indessen nicht einbürgen können.

Nach und nach war eine Legion teilweise vorzüglicher Ersatzstoffe entstanden; es machte sich allmählich ein embarras de richesse bemerkbar, die Menge wirkte verwirrend, und die Ärzte wandten sich wieder dem alten erprobten Jodoform zu.

Einzelne dieser Surrogate scheinen sich indessen definitiv durchsetzen zu wollen, so z. B. das Dermatol (basisch gallussaures Wismut). Dasselbe wirkt aber keineswegs günstiger als andere länger bekannte Wismutpräparate. Es hat lediglich den Vorzug, daß es, als ein geruchloses Präparat, gelbe Farbe wie Jodoform besitzt, außerdem, daß es von kapitalkräftigen Firmen, die an alten bekannten Präparaten kein pekuniäres Interresse haben, durch große Reklame gestützt wird. Es kostet heute 35 Mark per kg.

Ein anderes neueres, bekanntes Jodoformsurrogat, welches an sich ebenso gut ist wie hundert andere vor ihm, ist das Airol, (ein jodhaltiges Wismut-Präparat). Es genießt gleichfalls den Vorzug, dank einer zielbewußten jahrelang fortgesetzten Reklame, sich einen guten Absatz und damit einen sicheren Platz geschaffen zu haben. Es kostet circa 54 Mark per 1 kg.

— Im allgemeinen bieten gerade die pharm. Präparate und Spezialitäten Gelegenheit den wirtschaftlichen Wert einer zielbewußten Reklame zu beobachten. Indem manche Schwächen des Menschen ausgenutzt werden, wird dem Konsumenten event. ein Bedürfnis suggeriert, das vorher nicht vorhanden war, oder es werden mehr oder weniger geeignete Stoffe ihm zur Befriedigung eines vorhandenen Bedürfnisses aufgeredet.

Das beliebteste Feld für derartige privatwirtschaftfich manchmal recht erfolgreiche Unternehmungen ist seit einigen Jahren u. a. das Gebiet der diätetischen Präparate, deren es eine Unzahl gibt, die alle das eine gemeinsam haben, daß sie viel teuerer sind als sie ihrem wirklichen Werte nach sein sollten. —

Wie die Verhältnisse heute liegen, kann man es nun wohl als unwahrscheinlich ansehen, daß in Zukunft auf dem Gebiete des Jodoforms und seiner Ersatzmittel große Umwälzungen sich vollziehen werden. So lange nämlich die Jodkonvention imstande ist, die Jodpreise zu diktieren, dürften sowohl bei Jodoform wie den seinen Notierungen folgenden Surrogaten, weitere große Verbilligungen nicht in Aussicht stehen.

Neuerungen heute noch durchzusetzen, dürfte kaum möglich sein.

III. Ergebnisse und Schlußbetrachtungen.

Wir sahen, daß die fabrikmässige Darstellung der Schwefelsäure um die Mitte des 18. Jahrhunderts zuerst in England aufgenommen wurde, daß die hauptsächlichen Verbesserungen des Fabrikationsprozesses bis um die Mitte des 19. Jahrhunderts durchgeführt wurden, daß dann aber auch noch nach dieser Zeit, die allerdings beträchtlich gesunkenen Preise hohen Nutzen abwarfen. Erst Einflüsse der konsumierenden Industriezweige zogen eine derartige sich auf die früheren Erfindungen stützende Konkurrenz groß, daß die Preise heute hart an die Grenze der Gestehungskosten gedrückt sind; in der allerletzten Zeit hat dann noch der Kampf des neuen Kontaktverfahrens gegen den Bleikammerprozeß seinen Einfluß geltend zu machen gewußt.

Die Fabrikation der Leblanc-Soda war nach und nach zum Monopol Englands geworden und nahm diese durch hohe Preise gefestigte Stellung so lange ein, bis in der Solvay-Soda ein anfangs ebenbürtiger und später überlegener Rivale erwuchs. Hauptsächlich der Kampf der beiden Prinzipien ist dann die Ursache, daß die Preise seit den siebziger Jahren sich stetig erniedrigt haben. Alkalikonventionen, die verschiedentlich die Herrschaft über den Sodamarkt an sich zu reißen suchten, mußten stets, wenn sie auch das eine oder andere Mal von mehrjährigem Bestande waren, auf die Dauer den veränderten Produktionsverhältnissen weichen.

Die Nebenprodukte der Alkalifabrikation auf die sich nach Einführung des Solvay-Prozesses der Schwerpunkt der Leblanc-Industrie verlegte, reduzierten ihre Notierungen gleichfalls beträchtlich und werden augenblicklich stark durch elektrolytische Methoden beeinflußt.

Ebenfalls zeigte Pottasche stark fallende Tendenz und hat ihre Bedeutung zuerst unter dem Einfluß der Soda und in den letzten Jahren dem des elektrolytischen Ätzkalis stark eingebüßt.

Chlorate, die heute elektrolytisch fabriziert werden, sind auch bis an die Grenze der Gestehungskosten gesunken.

Anders verhalten sich Brom und Jod, ihre Ausnahmestellung läßt es zu, daß sie von Kartellen beherrscht werden, von denen die Notierungen für Brom in mässiger Weise, den Fortschritten der Fabrikation einigermaßen entsprechend, mit einem zu billigenden Preisstand, sich von den natürlichen Verhältnissen nicht allzuweit entfernt haben; während Jod trotz mannigfacher Verbesserungen heute höher steht als vor 40 Jahren.

Phosphor zeigt einen Preisstand, der kaum noch zu erniedrigen sein dürfte und läge es im Interesse seiner Industrie, wenn ein Übereinkommen der Produzenten im Stande wäre, hier gesundere Verhältnisse herbeizuführen.

Die Preise von Salpeter und Ammoniak gehen Hand in Hand, infolge Verwendung dieser Produkte als Düngemittel. Ihre sinkende Tendenz dürften sie im Prinzip beibehalten, zumal die Landwirtschaft mehr und mehr in die Lage versetzt wird, bei etwaigen Preiserhöhungen ausgleichende Momente aus anderen Quellen heranzuziehen.

Teer und Teeröle sanken infolge weiterer Ausdehnung der Gasfabrikation beträchtlich und dürften, nachdem man seit zwei Jahrzehnten dazu übergegangen ist, den Kokereiteer stärker auszunützen, auch für die Zukunft trotz steigender Nachfrage voraussichtlich nicht teurer werden.

Die Preise der organischen Farben betragen heute im allgemeinen nur noch einen Bruchteil der früheren. Verbesserungen der Fabrikation und starke Konkurrenz haben sie auf diesen Stand gedrängt. Die natürlichen Farbstoffe werden teils künstlich hergestellt: Alizarin und Indigo. Dieselben haben dann die entsprechenden Naturprodukte teils bereits verdrängt, soweit das noch nicht der Fall ist, werden sie dieselben noch durch ihre niedrigeren Preise vom Markt beseitigen. Die übrigen natürlichen Farbstoffe sind heute auf einige wenige Reservate beschränkt.

Die ätherischen Öle lassen sich zum großen Teile künstlich darstellen, und hat die verbesserte Fabrikation der natürlichen Produkte resp. die Konkurrenz der billigen künstlichen Riechstoffe teils direkt an ihrer Verbilligung gearbeitet, teils dürfte dieselbe exorbitante Preissteigerungen verhüten.

Soweit die pharmazeutischen Präparate natürlichen Ursprungs nicht voll zu ersetzen sind, sind sie

1. durch verbesserte Kulturmethoden
2. durch andere Einflüsse z. B. sinkende Getreidepreise und
3. den Druck künstlicher Surrogate in ihren Notierungen sehr reduziert. Künstliche pharmazeutische Präparate sind teilweise in solcher Preislage, daß weiteres Sinken ausgeschlossen ist, teilweise wieder notieren sie, besonders gute Neuerungen, Preise von beträchtlicher Höhe.

Aus unseren Ausführungen läßt sich also entnehmen, daß die Produkte der chemischen Industrie ihren Wertstand stark erniedrigt haben und zwar dürfte aus dem Hauptteil dieser Arbeit ziemlich unzweideutig hervorgehen, daß die technischen Fortschritte und Erfindungen im weitesten Umfange, in letzter Linie die Ursache hierfür sind: sie wurden von der Konkurrenz zur Erweiterung der Produktion herangezogen und daraus ergab sich dann ein Unterbieten am Markte.

In seiner eingangs zitierten Untersuchung weist Lindsay nach, daß auch für die Metalle ein Sinken ihrer Goldpreise sich in der Hauptsache durch technische Fortschritte motivieren lasse, er glaube, daß nur 10—15 Proz. des Sinkens seit 1851 auf das Goldapprezieren oder Steigen zurückzuführen sei (es muß aber bemerkt werden, daß Lindsay auch für die 10—15 Proz. den Beweis schuldig bleibt); ähnlich findet Wilhelm Schulze, daß das Sinken der Rohprodukte der Textilindustrie nicht im Steigen des Goldes zu suchen sei; und wir können uns für die chemischen Produkte dieser Auffassung nur vollkommen anschließen. Unsere ganze Untersuchung dürfte zur Genüge gezeigt haben, daß auf keine andere Ursache als die der technischen Fortschritte ein Sinken der Preise zurückzuführen ist, und was würden selbst Lindsay's 10—15 Proz. bedeuten, bei Reduktionen, die nur in den geringsten Fällen die Hälfte des früheren Wertstandes ausmachen, während häufig aber die heutigen Notierungen nur gleich einem geringen Bruchteil der früheren sind.

Wir sagten ferner; daß den Konventionen bisher in der chemischen Industrie seitens der Konsumenten keine allzuhohe Bedeutung beigelegt zu werden brauchte. Nach Liefmann (Die Unternehmerverbände Freiburgs i. B. 1897 Seite 143) existierten damals in Deutschland im ganzen ca. 250 —300 Kartelle, von denen verhältnismäßig die meisten, nämlich 80, zur chemischen Industrie gehörten. Schon diese beträchtliche Zahl läßt darauf schließen, daß es sich bei den chemischen Kartellen in der Mehr-

zahl um kleinere Verbände, vielfach auch bloße Lokalkonventionen handelt, welche allzuhohe wirtschaftliche Bedeutung zum großen Teil nicht erlangen können, wozu noch kommt, daß sie sich vielfach entgegenarbeiten und dadurch schwächen müssen.

Besonders umfangreiche Produzentenvereinigungen in der chemischen Industrie hatten wir bisher hauptsächlich in England, dem Lande des Freihandels. Die bekanntesten dürften die Verbände innerhalb der Alkaliindustrie sein. Sie entstanden, als ausländische Konkurrenz die Sellung der englischen Industrie zu erschüttern drohte, konnten aber selbst trotz gewaltiger kapitalistischen Hilfsmittel meist nur kurze Zeit florieren. Es ließ sich stets konstatieren, daß eine stärkere Erhöhung der Preise in kurzer Zeit neue Konkurrenz heranzog, welche die Steigerungen durch vermehrtes Angebot rasch wieder ausgleichen konnte. Andererseits läßt sich aber feststellen, daß Konventionen in vielen Fällen das Sinken der Preise verlangsamt haben und dadurch den betreffenden Industriezweigen Zeit schafften, sich den durch neue verbilligende Verfahren veränderten Verhältnissen anzupassen, dadurch wurden dann häufig die alten Fabriken vor zu großen Verlusten, resp. dem Ruin geschützt. Auf diese Weise haben die Kartelle in der chemischen Industrie vielfach wirtschaftlich im Interesse der Gesamtheit gewirkt.

Wir können aus unseren Untersuchungen für die Kartelle, nach dem bisherigen Verlauf, keinen anderen Schluß ableiten, als daß wir sagen, sie haben in den meisten Fällen den betreffenden Industriezweigen für die Zeit ihres Bestehens genützt, den Konsumenten nicht geschadet, da sie ein Sinken der Preise nicht verhindert, sondern nur verlangsamt haben, sie dienten der Industrie und unfreiwillig auch den Konsumenten. Beherrschen konnten sie auf die Dauer beide Teile nur in Ausnahmefällen (Brom, Jod), bei kleinen Artikeln, deren Produktion in der Hand weniger Interessenten liegt.

Die chemische Industrie hat heute eine Periode der Rentabilität hinter sich, wie man sie ähnlich kaum auf anderem Gebiete finden dürfte. Die Gründe dafür aufzufinden, möchte schwierig sein, man sollte indessen im Auge behalten, daß schon in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts die Gewinne der englischen Alkali- und Schwefelsäurefabriken außerordentlich hohe waren. Diese Industriezweige erschlossen damals menschlicher

Tätigkeit ein vollkommen neues Feld. Technisch begabte, überlegen Intelligenzen verstanden es, unter strenger Wahrung der Fabrikgeheimnisse, den von ihnen geleiteten Etablissements große Überschüsse zuzuführen.

Ähnlich liegen dann die Dinge in der zweiten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts in der Farbenindustrie, deren Gewinne in dieser Zeit ihres gleichen nicht haben. Auch hier wird ein vollkommen neues Feld erobert und bis dahin nicht gekannte neue Stoffe werden produziert, man ersetzt die teure ursprüngliche Produktion an natürlichen Farben durch billigere Fabrikarbeit, die sich in gewissem Sinne auf Ausbeutung vorhandener Naturschätze stützt (Steinkohlen, Teer.)

Die Durchschnittsdividende der gesamten Farbenindustrie der letzten zwanzig Jahre betrug ca. 20 Proz., hierzu kamen hohe Abschreibungen und große Rücklagen.

Jahr	Chem. Großindustrie (Alkalien-Mineralsäuren) %	Industrie der pharm. u. wiss.-techn. Präparate %	Teerfarbenindustrie %	Explosivstoffe %	Zündhölzchen %	Künstl. Düngemittel %	Gummiwarenindustrie %
1899	13,83	13,12	22,46	13,02	8,77	7,48	11,21
1898	13,41	9,78	22,26	14,28	9,58	3,46	14,27
1897	12,24	8,21	22,09	14,75	8,74	2,66	16,57
1896	12,51	9,53	23,59	14,41	8,00	2,43	16,37
1895	10,91	10,82	23,59	17,49	7,30	4,04	13,85
1894	12,33	11,89	23,27	16,23	6,06	7,00	13,37
1893	10,52	13,25	23,86	15,97	7,61	8,62	14,18
1892	8,04	13,90	23,19	14,31	6,06	9,75	12,85
1891	7,51	12,27	20,93	12,46	8,90	9,53	10,58
1890	7,77	15,48	20,75	18,30	5,25	10,14	13,71

Vorstehende Zahlen für die Durchschnittsdividenden der einzelnen Industriezweige sind den entsprechenden Jahrgängen der „Chemischen Industrie“ entnommen.

Es dürfte angebracht sein, einen Blick auf die heutige Lage der verschiedenen Industriezweige, soweit das von unserem Standpunkte aus möglich ist, zu werfen.

Die Schwefelsäureindustrie ist heute zum Nebenzweig geworden, sie stützt sich auf ein überreich vorhandenes Rohmaterial und ihre an den Markt gelangenden Erzeugnisse notieren Preise, die kaum noch zu unterbieten sind, da auch der Fabrikationsprozeß in der Hauptsache durchgearbeitet ist, so sind Verbesserungen, die mit den bisherigen Errungenschaften zu ver-

gleichen wären, schwerlich zu erwarten und die Preise dürften sich wesentlich auf der bisherigen Höhe halten. Das Konventionen, die in bedenklichem Masse die Preise steigern könnten. hier einsetzen würden, ist, nach den bisherigen Erfahrungen, nicht anzunehmen, da Schwefelsäure

1. ein Produkt ist, das am Orte der Herstellung oder nahe demselben konsumiert werden muß;
2. auch nur der eine Teil der Industrie Interesse an höheren Preisen hat, der für den Verkauf arbeitet, während Farben- und Düngerfabriken im Gegenteil auf möglichst niedrige Preise sehen müssen, damit sich ihre Fabrikate nicht verteuern und dadurch der Absatz leidet.

Die Leblanc-Sodaindustrie wurde hauptsächlich durch den Solvay-Concern erschüttert; ihre Rente sinkt in den letzten Jahrzehnten stetig, während sich der internationale Solvayverband durch Sicherung des günstigsten natürlichen Bedingungen (Solquellen, Salzlager, Kohlen, Konsumtionscentren), also durch kapitalistisches Übergewicht, voraussichtlich für längere Zeit noch auf gute Gewinne wird stützen können.

Die Elektrolyse der Chloralkalien, die auf billige Wasserkräfte als Hauptfaktor ihres Betriebes angewiesen ist (bei einem Kohlenpreis von 1 Pfg. per 1 kg. stellt sich ein PS auf 1,61 Pfg.; bei mittelgünstigen Wasserkräften auf 0,29 Pfg., Zeitschrift für Elektrochemie 1900, Seite 185), steht heute so weit abgeschlossen da, daß vereinzelte Werke, die unter weniger günstigen Verhältnissen arbeiten, bereits zur Liquidation gekommen sind. Um ihre Produkte transportfähig zu machen, bedarf die elektrochemische Industrie großer Quantitäten an Heizmaterial zum Eindampfen. Aus Mangel an Wasserkräften steht Deutschland nicht besonders günstig da, andererseits fehlt es der Schweiz und Italien an Kohle, günstiger ist Schweden infolge seiner Holzvorräte gestellt, sowie die Vereinigten Staaten, die gerade hier große Anstrengungen machen, den Vorsprung der europäischen chemischen Industrie einzuholen. Anfangs hat man den Wert der Elektrolyse für die Chemie vielfach überschätzt, man erwartete eine vollkommene Umgestaltung der verschiedensten Prozesse, auch in der organischen Chemie, heute dagegen findet man häufig, daß ihr wissenschaftlicher und wirtschaftlicher Wert unterschätzt wird. Beides dürfte zu weit gegangen sein.

So viel ist aber aus den bisherigen Erfahrungen zu schließen, daß die technische Elektrochemie — wir meinen hier lediglich den Zweig der Alkaliindustrie — für die Zukunft kaum Chancen zu erwarten hat, die über das Durchschnittsmaß hinaus gehen, die vielleicht auch kaum mit manchen früheren Jahrgängen, welche die großen Neuerungen brachten, zu vergleichen sein werden.

Die hohen Gewinne der Farbenindustrie glaubten wir, wie bereits angedeutet, zum großen Teile darauf zurückführen zu können, daß wir sie auf Rechnung jener fundamentalen Neuerschließungen setzten. Nun ist heute in der Hauptsache nur für den laufenden Bedarf zu arbeiten, wobei indessen zu berücksichtigen ist, daß auch augenblicklich der Konsum noch stark wächst; größere neue Gebiete, die noch zu bearbeiten wären, finden wir zwar noch beim Blauholz, doch ist dessen Bedarf durch Surrogate schon sehr beschränkt. Auch die wirtschaftlichen Erfolge, die man mit den neuen Schwefelfarben erzielt, treten gegen frühere stark zurück, solche Gewinne verteilen sich heute auf ein viel größeres zu verzinsendes Kapital als in früheren Jahrzehnten. Hunderte von Farbstoffchemikern sind zwar unausgesetzt bemüht, jeder auf engbegrenztem Spezialgebiete neue Methoden und Patente auszuarbeiten und zweifellos werden noch recht schöne Erfolge bevorstehen, aber daß dieselben früheren Resultaten voll zu vergleichen wären, will uns etwas fraglich erscheinen. Viel wird für die Technik noch durch Verbesserung bisheriger Verfahren zu erzielen sein, aber es dürfte das alles doch nicht ganz den ehemaligen Resultaten entsprechen. Dazu kommt, daß der Wettbewerb und damit die Höhe der zu verzinsenden Anlagekapitalien von Jahr zu Jahr wächst, während die Preise der Fertigfabrikate sinkende Tendenz zeigen.

Wir enthalten uns deshalb nicht, den Schluß zu ziehen, daß die Gewinne der Farbstoffchemie und -Industrie kaum die frühere Höhe für längere Jahre behaupten können. Dieser unserer Auffassung entspricht die teils vollzogene teils in der Entwicklung begriffene Kartellierung der größten Farbstofffabriken in Deutschland, auf die wir im Nachstehenden kurz eingehen wollen.

Neun Zehntel des ganzen Bedarfs an organischen Farben in Deutschland und der größte Teil des übrigen Weltbedarfs werden durch fünf Riesenfirmen gedeckt: die Badische Anilin-

& Sodafabrik, die Elberfelder Farbenfabriken, die Höchster Farbwerke, Leopold Cassella & Co. und die Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Während diese Firmen bisher in der Hauptsache frei konkurrirend auf dem Markte auftraten, sind sie seit kurzem zu zwei Interessengemeinschaften mit prozentual festgesetzter Gewinnbeteiligung für die Zeitdauer von vorläufig 50 Jahren verschmolzen,

Nach dem Kursstande vom ersten November 1904 repräsentieren diese Gesellschaften eine Kapitalmacht von 375 Mill. Mark Aktienkapital, wozu noch 42 Mill. Mark Obligationen und 43 Mill. Mark Reserve kommen.

Wir sagten, daß Kartelle der chemischen Industrie sich im Allgemeinen bisher nicht nur nicht als schädlich erwiesen hätten, sondern stellenweise sogar recht segensreich gewirkt hätten. Es handelte sich bisher auch niemals um einen Verband von einem Umfange, wie er sich hier schließlich durchsetzen zu wollen scheint. Ein solcher Trust würde im Stande sein, jede ihm unbequeme in- und ausländische Konkurrenz kleinerer Fabriken durch Aufkaufen zu beseitigen oder durch Unterbieten zu ruinieren, also volkswirtschaftlich schädigend aufzutreten. Da er auch der Faktor sein würde, auf den ein großer Teil der Patentinhaber ausschließlich angewiesen sein würde, so ist das Auftreten eines solchen Verbandes doch nicht ohne Mißtrauen zu betrachten, man denke z. B. daß ein neues Verfahren geschützt würde, welches eines der Zwischenprodukte des künstlichen Indigos, dessen Patente in wenigen Händen sind, zum Gegenstand hätte, so würde der betreffende Erfinder ausschließlich auf jene ihm gegenüber stehende übermächtige Interessentengruppe angewiesen sein, die dann für eine nicht gleichwertige Entschädigung das Patent an sich bringen könnte, damit aber den Hauptreiz des Erfindens, den pekuniären Gewinn, herabdrücken könnte.

Andererseits stände dieser Trust seinen chemischen Beamten, denen die Organisation der Arbeiter mangelt, zu mächtig gegenüber. Da im Allgemeinen ein stärkeres Angebot an jungen Chemikern besteht als dem Bedarf entspricht, so könnte deren Stellung sich leicht noch ungünstiger als bisher gestalten (Konkurrenzklausel).

(Die Zahl der angestellten Chemiker in Deutschland beträgt nach Schätzungen von Krüger insgesamt ca 4000; die chem.

Großindustrie, Art. aus: Die Hauptindustrien Deutschlands, Leipzig 1904).

Wiederum ist es auch verständlich, daß man heute, wo die Preise der organischen Farben solchen Tiefstand erreicht haben, bemüht ist, die Schärfe der Konkurrenz zu mildern resp. durch Vereinigung mehrerer kleinerer Fabrikationszweige zu einem größeren die Rente zu heben, ohne daß darum unbedingt eine Steigerung der Preise eintreten müßte, wozu noch kommt, daß gerade in diesen Jahren mehrere, höchst wichtiger Patente ablaufen sollen. Man hofft durch solche Vertrustung imstande zu sein, das Auslandsgeschäft für die Zukunft, trotz des modernen Schutzzollsystems*) behaupten zu können, indem man Filialen in Frankreich, Amerika, Rußland betreibt (englische Farbindustrie ist auch heute noch durch ungünstige Alkoholgesetze nicht durchführbar). Da die großen, alten Farbenfabriken neben ihrer kapitalistischen Übermacht einerseits verhältnismäßig die meisten und besten Patente besitzen, sowie andererseits über den größten Schatz an Erfahrungen und außerdem das beste chemisch-technische Beamtenmaterial verfügen, so haben sie allerdings kleinern jüngern, vor allem ausländischen Firmen gegenüber, ein großes Übergewicht. Man glaube nämlich nur nicht, daß das heutige Patentgesetz das Fabrikgeheimnis beseitigt habe, vielfach ist sogar das Gegenteil der Fall, indem die weniger wichtigen Verfahren patentiert und dadurch der Öffentlichkeit zugänglich gemacht werden, die dadurch abgelenkt wird, während der technisch wichtigere Teil Geheimnis der Fabriken bleibt. So ist es auch erklärlich, daß die organisch-chemische Industrie bis heute ein nur schwach durchbrochenes Weltmonopol Deutschlands und der sich anlehnenden Staaten ist. Ein anderer Umstand, der die deutschen

*) Vom deutschen wirtschaftlichen Standpunkte aus betrachtet, zeigt sich gerade auf dem Felde der chemischen Industrie die Schutzzollpolitik, zu der heute eine Nation die andere treibt, im unfreundlichsten Lichte. Je höhere Zollschranken aufgerichtet werden, um so größer ist die Tendenz der Auswanderung des betroffenen Industriezweiges nach dem schutzzöllnerischen Lande. Es vollzieht sich so unter dem Einflusse der Schutzzölle der Ausgleich wirtschaftlicher Vorsprünge, die nicht durch natürliche Umstände begründet sind, viel schneller als es beim Freihandel möglich wäre. Jedenfalls — es mag sein, daß man Schutzzölle heute im allgemeinen nicht entbehren kann —, das steht fest, daß sie die deutsche Vormachtstellung auf dem Gebiete der chem. Industrie empfindlich bedrohen. (Siehe auch die letzten Geschäftsberichte großer industr. chem. Gesellschaften).

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Farbenfabriken zu Koalition drängte, ist die immer größer werdende Konkurrenz von schweizer Firmen. Die Schweiz kennt nur Patentschutz für solche Erfindungen, die im Modell darstellbar sind. Dies ist bei chemischen Prozessen naturgemäß nicht der Fall, so daß dieselben nicht patentiert werden können. Es ist infolgedessen vielfach vorgekommen, daß schweizer Firmen wertvolle deutsche Patente ohne jede Lizenzzahlung benutzen, während sie andererseits ihre eigenen Verfahren in Deutschland patentamtlich schützen lassen (dies soll durch das neue schweizer Patentgesetz bereits in nächster Zukunft geändert werden).

Indem sich die Farbenkonvention die Vorteile der Kartellierung zu Nutzen machen würde, würde sie länger ihre hohen Gewinne abwerfen können.

Wir sehen hieraus, daß der Schwerpunkt der Farbenindustrie, wie bereits seit langem bei dem Zweige der Säuren- und Alkaliindustrie, sich mehr von der technischen Seite auf die kaufmännische verlegt. Besaß Deutschland bisher auf diesem Gebiete ein technisches Weltmonopol, so ist man jetzt bemüht, dasselbe durch ein Handelsmonopol zu ersetzen, denn dazu würde ein solcher Trust sich entwickeln.

Die Industrie der ätherischen Öle, die an und für sich nur ein kleiner Zweig des Gesamtgebietes ist, leidet bereits vielfach an Übersättigung, obwohl manche Teile noch länger recht lukrativ bleiben dürften. Hier handelt es sich heute vielfach darum, für bewährte ältere Artikel neue Verfahren aufzufinden.

Die Fabrikation der pharmazeutischen Spezialitäten scheint an manchen Stellen ihren Höhepunkt überschritten zu haben. Man strebt darnach, die einzelnen Heilmittel in ihren Wirkungssphären stark abzugrenzen, daraus folgt, daß die Tendenz weniger auf große Artikel mit großem Erfolge gerichtet ist, sondern daß sich das Gebiet der pharmazeutischen Präparate in unendlich viele kleinere Teile zu zergliedern scheint, so daß hier ein der Großindustrialisierung entgegengesetztes Streben vorhanden zu sein scheint.

Aus dem Obigen geht nun hervor, daß die Chancen der chemischen Industrie besonders für Deutschland, falls wir sie als ein System betrachten, und falls wir die heutigen Bedingungen des Konsums annehmen, rückgängige sind. (Die Hauptveränderungen der kommenden Jahre dürften nicht durch technische Errungenschaften, sondern, unterstützt durch die Schutzzollpolitik,

durch wirtschaftlichen Ausgleich veranlaßt werden. Und dabei hat Deutschland mehr zu verlieren als zu gewinnen.)

Zweifellos tauchen aber fortdauernd neue Bedürfnisse des Marktes auf, welche alte Industriezweige stützen, aber auch neue groß ziehen. Da die chemischen Fabriken mit verhältnismäßig einfachen Apparaten arbeiten, die vielfach dazu benutzt werden können, die verschiedensten Kategorien von Chemikalien darzustellen (man denke nur an die nach tausenden Artikeln zählenden Preislisten unserer großen Farbenfabriken), so sind sie leichter als z. B. auf anderm Gebiete die Maschinenbauanstalten imstande, die Fabrikation mancher heterogener Stoffe, die anscheinend nicht in ihr Spezialgebiet gehören, aufzunehmen, sodaß es den Anschein hat, als läge hier ein der modernen Arbeitsteilung entgegengesetztes Prinzip vor. In Wirklichkeit haben wir es dabei aber mit einer hochökonomisch durchgeführten arbeitsteiligen Kooperation zu tun, in der man bemüht ist, im gleichen Betriebe maschinelle Einrichtung und abfallende Nebenprodukte voll auszunützen. In diesem Sinne wurde z. B. in den letzten Jahren von manchen Farbenfabriken, die in's große gehende Fabrikation photographischer Entwickler, deren Konsumwert heute nach Millionen zählt, aufgenommen; und noch eine ganze Reihe anderer Probleme sind teils in Angriff genommen und werden bereits mit Erfolg bearbeitet, teils harren sie noch des Genies, das sie zum Lichte führt, resp. der Ausarbeitung zur technischen Rentabilität durch die Summirung der Kräfte vieler tüchtiger technischer Chemiker, um dann vielleicht an entsprechender Stelle eingeschaltet zu werden.

Da ist z. B. die Frage der Kunstseide*). Sie wird heute bereits nach verschiedenen Verfahren in beträchtlichen Quantitäten fabriziert. Noch ist das Produkt indessen bloß soweit vervollkommnet, daß es zu Spezialzwecken die Seide ersetzen kann, aber es ist jedenfalls mehr als wahrscheinlich, daß Kunstseide später allgemeiner Seidesurrogat werden wird.

Nach Wilhelm Schulze stellte sich die Produktion resp. Ausfuhr der Haupterzeugungsländer an Rohseide wie folgt:

Produktion Europas	1886—90	4—5000 t	
Ausfuhr Chinas	1891	10 000 t	(Gesamtproduktion unbekannt,)
Ausfuhr Japans	1891	4—5000 t	(außerdem wachs. Mengen fertiger Stoffe.)

*) Süvern, die künstl. Seide, Berlin 1900.

Der Wert der Rohseide stellte sich 1891 auf 20,12 Mark per 1 kg, gegen 47 Mark in den siebziger Jahren. Würde es später möglich sein, Kunstseide analog dem künstlichen Indigo vollkommen an Stelle der Naturseide zu setzen, so würde damit der Industrie ein nach mehreren hundert Millionen sich bewertendes Produktionsgebiet erschlossen werden, auf Kosten der reinen Naturproduktion.

Ein weiterer Zweig der chemischen Industrie, der noch im Kindheitsstadium steht, und voraussichtlich noch lange der schöpferischen Kraft bedürfen wird, dann aber eventuell imstande wäre, hohe Werte zu erzeugen, ist das Gebiet der Luftstickstoffausnutzung, auf das wir bereits oben zu sprechen kamen.

In den Vereinigten Staaten beginnt die Düngungsfrage, die Landwirtschaft ernstlicher zu beschäftigen, namentlich in den östlichen Teilen fordert der Boden dringenden Ersatz für abgeerntete Erzeugnisse. Nun ist man dort bezüglich der Kalisalze auf Deutschlands natürliches Monopol angewiesen, andererseits besitzt man in reichen Feldspatlagern große Quantitäten kalihaltigen Gesteins. Zwecks Verwertung desselben als Kalidünger müßte es aber vorher chemisch-technisch aufgeschlossen werden, und so sind denn die Amerikaner schon länger auf der Suche nach einem geeigneten Verfahren zu diesem Zwecke. Es dürfte aus diesen Arbeiten eine Industrie hervorgehen, die, wenn ihr auch in Deutschland die natürlichen Bedingungen der Entwicklung fehlen, im übrigen in der Weltwirtschaft eine nicht zu unterschätzende Bedeutung erlangen könnte. Das deutsche Monopol würde dann allerdings durchbrochen werden.

Auch die Papierfabrikation, die teilweise heute schon zu den chemischen Industriezweigen gezählt werden kann, wird sich in den kommenden Jahren wohl noch enger an die Chemie anschließen: Zellulose aus Flachs, Maisrohr, Zuckerrohrbagasse etc. Papier aus Rübenschnitzel sind Probleme auf die teilweise heute bereits Patente erteilt worden sind.

Die Erzeugung von Essigsäure, Methylalkohol und Aceton nicht mehr ausschließlich aus Holz durch eine verhältnismäßig rohe Destillationsmethode, sondern statt dessen exakter durchgearbeitet, vielleicht unter Zuhilfenahme der heute viel benutzten katalytischen Prozesse aus anderen alkoholischen Stoffen, wäre eine Frage, deren schließliche Ausarbeitung wohl anzunehmen ist. Wir erwähnen hier auch der Bemühungen, die vegetabilischen

Gerbstoffe durch billige chemische Prozesse zu ersetzen. — Bekanntlich ist Deutschland eines der Hauptproduktionsländer von Alkohol aus Kartoffelstärke. Auf die Fabrikation dieses Stoffes stützt sich ein wichtiger Industriezweig, der für die wirtschaftlichen Verhältnisse Deutschlands, deshalb besonders wertvoll ist, weil aus ihm die heimische Landwirtschaft, die verschiedenartigsten Vorteile zieht.

Nun soll man heute nahe daran sein, auf rein anorganischem Wege Alkohol technisch zu gewinnen. Man geht vom Acetylen aus und oxydiert dasselbe in Mischung mit Wasserstoff durch Ozon. Einer französischen Gesellschaft sind einschlägige Patente erteilt worden.

Zum Überfluß erinnern wir noch daran, daß es wohl auch dahin kommen wird, Kautschuk künstlich zu fabrizieren. Da eine sinnlose Raubwirtschaft die Preise des Rohkautschuks bei wachsendem Bedarf ständig in die Höhe treibt, so wäre eine glückliche Lösung dieser Frage im Interesse unserer heutigen bedeutenden Gummiindustrie und der Konsumenten lebhaft zu begrüßen.

Wir gaben hier eine kurze Übersicht über verschiedene Probleme, die noch der Lösung resp. der strengen Durcharbeitung harren. Man hat hierbei zu bedenken, daß man in der Regel beim gelungenen Laboratoriumsversuche noch sehr weit von der Möglichkeit einer technischen Verwertbarkeit entfernt zu sein pflegt, sodaß man in vielen Fällen streitig sein kann, wem das größere Verdienst an der Lösung einer Frage gebührt, ob dem Erfinder oder den technischen Chemikern, welche die Arbeit zur industriellen Verwertbarkeit vollendet haben. Man denke dabei z. B. an die Schwierigkeiten, die beim künstlichen Indigo zu überwinden waren.

Man wird auch einsehen, daß technisches Erfinden ein Begriff ist, der sehr weit entfernt ist von der Vorstellung, die sich der Laie vom Erfinden zu machen pflegt. Eine Idee liegt, könnte man sagen, in der Luft, d. h. die verschiedenen wirtschaftlichen, wissenschaftlichen und technischen Bedingungen haben sich bis zu ihrer Ausführbarkeit gesteigert und mühevolle langwierige Kleinarbeit pflegt es zu sein, die sie zur Vollendung reifen läßt. Wenn man so von der Auffassung ausgeht, daß eine technische Erfindung mit Notwendigkeit aus der ganzen Kulturentwicklung hervorgegangen ist, so kann man sich der Auffassung nicht ver-

schließen, daß der Schutz und die Verwertbarkeit, wie sie die Patentgesetze den Erfindern gewährleisten, nur ein temporärer sein darf*). In der Praxis pflegen die Patentgesetze ja auch meist in diesem Sinne gehandhabt zu werden.

Es sei nun mit unseren Ausführungen keineswegs gesagt, daß die Bedingungen für jene angedeuteten Probleme heute bereits genügend ausgereift sind. Es mag sein, daß sie erst in einer nicht allzu nahen Zukunft verwirklicht werden.

Aus dieser Übersicht ließe sich jetzt vielleicht der Schluß ziehen, daß für die chemische Industrie noch auf lange Zeit hinaus der Teil ihrer hohen Gewinne zu sichern wäre, wenn sie es ferner versteht, ihre bisherige Elastizität beizubehalten, d. h. Hand in Hand mit der Wissenschaft zu gehen, abgeerntete Gebiete abzustoßen und aussichtsvolle neue Zweige, für die sich täglich neue Perspektiven eröffnen, aufzunehmen. Daß dies nicht der Fall sein sollte, ist nach den bisherigen Erfahrungen kaum anzunehmen. In diesem Sinne glaubten wir unsere vorhin bedingungsweise ausgesprochene Meinung von der sinkenden Rentabilität der chemischen Industrie modifizieren zu müssen.

Doch auch von einem andern Standpunkt läßt sich unser bisheriges erweitertes Material betrachten.

Jede produzierende Tätigkeit strebt darnach, den Aufwand, der zur Erreichung eines Zweckes nötig ist, möglichst zu verringern oder**) anders ausgedrückt, mit gleichen Produktionsmitteln den möglichst hohen Effekt zu erzielen. Dies kann als apriorisch festsehend angesehen werden und dürfte auch kaum bezweifelt werden***). Wer diesem Prinzip, das wir recht weit gefaßt wissen möchten, am meisten Rechnung trägt, wird die Oberhand behalten. Es ist dies die Ökonomie der Natur, die in vielen Fällen z. B. auf die Industrie angewandt, mit dem Begriff „wirtschaftlicher Erfolg" bezeichnet wird. Dieses Prinzip ist wohl auch tätig, wenn wir sehen, wie nach und nach die altbekannten natürlichen Rohstoffe und die aus ihnen primitiv gewonnenen Produkte durch aus industrieller Tätigkeit hervorgehende Surrogate ersetzt

---

*) Siehe auch Conrad, Grundr. z. Stud. d. pol. Ökon. II. Kap. Erfinderschutz.

**) Kraft, das System der techn. Arbeit, Leipzig 1902.

***) Vergl. auch Mach, Wärmelehre, Leipzig 1896, Kap. die Ökonomie der Wissenschaft.

werden, wobei man sich zum großen Teil auf Ausbeutnng vorhandener ruhender Naturschätze stützt. Wir sehen dies eklatant bei den Steinkohlen resp. den Teerprodukten. An Stelle natürlicher Farben treten künstliche. Die von ihnen in Anspruch genommene Bodenfläche wird frei; allein durch Zurückdrängen des natürlichen Indigo's werden so mehrere hundertausend Hektare Ackerland der Menschheit zur Verfügung gestellt. Dort sind Produkte zu erzeugen, die zu ihrem Lebensunterhalt nützlicher sind als Handelsgewächse. Würde Alkohol, der zu industriellen Zwecken unentbehrlich ist, statt aus Kartoffel aus anorganischen Stoffen bereitet, so würden die bisherigen weiten Flächen, die zum Anbau von Brennkartoffeln dienen, ausschließlich zur Erzeugung menschlicher und tierischer Nahrungs- resp. Futtermittel benutzt werden können. Sogar auf die Kunstseide, die doch immerhin auf Cellulose angewiesen ist, ließe sich der Gedanke, daß die Natur mehr und mehr durch industrielle Produktion ersetzt wird, weiter verfolgen: die umfangreichen Maulbeerkulturen würden überflüssig werden.

Mit steigender Kultur und Industriealisierung vergrößert sich also auch das der wachsenden Bevölkerung zur Erzeugung der nötigen Nahrungsmittel zur Verfügung stehende Bodenareal, durch Entlastung der Erdoberfläche als Produktionsurfaktor der Handelsgewächse resp. der daraus durch Veredelung hergestellten Stoffe.

Monat	Jahr	Acidum carbolicum*) pur. cryst. kg	Acid. hydrochloricum crud. Dztr.		purum 1,124 kg
Januar . . .	1861	—	1600		60
„ . . .	1862	—	1500		60
September .	1863	800	1200	Einfluß der engl. Alkaliakte.	65
Januar . . .	1865	1180	1200		65
September .	1866	760	1200		65
Januar . . .	1867	700	1200		65
„ . . .	1868	460	1100		65
September .	1869	500	1100		65
April . . .	1870	500	1100		60
September .	1871	520	1100		70
April . . .	1872	520	1100		70
Januar . . .	1873	530	1100		60
April . . .	1874	400	1000		50
Januar . . .	1875	350	1000		50
„ . . .	1876	—	1000		45
„ . . .	1877	—	900		50
April . . .	1878	—	900		45
„ . . .	1879	—	800		40
September .	1880	—	900		50
April . . .	1881	—	900		50
„ . . .	1882	—	900		50
„ . . .	1883	190	900		50
„ . . .	1884	170	900		40
September .	1884	280	900		40
April . . .	1885	230	900		40
„ . . .	1886	255	900		40
„ . . .	1887	450	950		40
„ . . .	1888	435	1000		40
September .	1888	385	1000		40
April . . .	1889	385	1000		35
September .	1889	385	1000		35
April . . .	1890	335	1000		35
September .	1890	270	1000		35
April . . .	1891	225	1000		35
September .	1891	210	1000		35
April . . .	1892	185	1000		35
September .	1892	210	1000		35
April . . .	1893	230	1000		35
September .	1893	220	1000		35
April . . .	1894	200	1000		35
September .	1894	200	1000		35
„ . .	1895	205	1000		35
April . . .	1896	250	1000		30
September .	1896	220	1000		30
April . . .	1897	240	1000		30
„ . . .	1898	225	1000		30
September .	1898	225	1000		30
April . . .	1899	230	1200		30
September .	1899	230	1200		30
April . . .	1900	345	1200		30
September .	1900	350	1200		30
April . . .	1901	350	1000		30
September .	1901	270	1000		30
April . . .	1902	230	1200		30
September .	1902	210	1200		30
Oktober . .	1903	190	1200		30
April . . .	1904	205	1200		30

*) Weitere Tabellen, deren Zahlen den Geheschen Preisbüchen entstammen, findet man bei Grauer, Preisbewegung etc. Die Preise sind durchweg in Pfennigen angegeben.

Monat	Jahr	Acidum nitricum crud. 40° Be. kg	Acidum nitricum fumans 40° Be. kg	Acidum picronitricum cryst kg	Acidum salicylicum cryst kg
Januar . . .	1861	85	320	3000	—
„ . . .	1862	80	320	3000	—
September .	1863	80	240	2200	—
Januar . . .	1865	80	240	2000	—
September .	1866	75	220	1200	—
Januar . . .	1867	75	220	1200	—
„ . . .	1868	75	210	800	—
September .	1869	75	190	760	—
April . . .	1870	75	160	760	—
September .	1871	80	200	720	—
April . . .	1872	85	200	760	—
Januar . . .	1873	75	200	720	—
April . . .	1874	70	200	620	—
Januar . . .	1875	65	200	600	3400
„ . . .	1876	65	230	580	3100
„ . . .	1877	60	230	540	2300
April . . .	1878	60	220	500	1900
„ . . .	1879	60	220	500	1850
September .	1880	65	200	440	1800
April . . .	1881	65	200	440	1800
„ . . .	1882	60	200	440	1800
„ . . .	1883	60	200	400	1800
„ . . .	1884	60	200	360	1800
September .	1884	60	200	340	1800
April . . .	1885	60	200	340	1800
„ . . .	1886	55	200	340	1800
„ . . .	1887	55	215	440	1800
„ . . .	1888	55	210	400	1800
September .	1888	55	200	400	1800
April . . .	1889	55	180	450	1500
September .	1889	55	175	450	1500
April . . .	1890	55	160	450	1500
September .	1890	55	160	440	1500
April . . .	1891	55	150	275	1500
September .	1891	55	150	260	1500
April . . .	1892	55	150	260	1500
September .	1892	50	150	260	1500
April . . .	1893	50	150	270	1500
September .	1893	50	150	270	1500
April . . .	1894	50	150	270	1500
September .	1894	50	140	270	1050
„ . .	1895	50	125	260	600
April . . .	1896	45	125	260	600
September .	1896	45	125	280	575
April . . .	1897	45	125	280	450
„ . . .	1898	45	125	290	450
September .	1898	45	125	290	475
April . . .	1899	45	125	290	475
September .	1899	45	125	290	475
April . . .	1900	45	100	350	525
September .	1900	45	100	350	525
April . . .	1901	45	100	360	525
September .	1901	45	100	360	525
April . . .	1902	50	100	320	330
September .	1902	50	100	300	330
Oktober . .	1903	50	100	300	290
April . . .	1904	50	120	300	290

Monat	Jahr	Acidum sulfuricum Anglic. Dztr.	Acidum sulfuricum pur. kg	Acidum sulfuricum fumans kg	Acidum sulfuricum anlydr. kg	Ammonium carbonicum a) Anglic. kg	Ammonium carbonicum b) Pur PG kg
Januar . .	1861	2600	110	60	—	—	260
„ . .	1862	2600	110	60	—	170	260
September .	1863	2400	100	60	—	150	260
Januar . .	1865	2400	100	60	—	155	240
September .	1866	2300	100	55	—	155	250
Januar . .	1867	2300	100	55	—	155	250
„ . .	1868	2200	110	60	—	155	250
September .	1869	2200	100	55	—	140	250
April . .	1870	2000	90	55	—	135	230
September .	1871	2000	90	55	—	160	280
April . .	1872	2100	90	60	—	170	320
Januar . .	1873	2100	90	60	—	170	320
April . .	1874	2100	80	80	—	170	300
Januar . .	1875	2000	80	95	—	165	310
„ . .	1876	1850	75	90	—	160	320
„ . .	1877	1600	60	80	—	140	300
April . .	1878	1500	50	70	—	160	320
„ . .	1879	1400	50	70	—	160	300
September .	1880	1400	50	85	—	160	300
April . .	1881	1500	50	80	220	160	300
„ . .	1882	1500	50	80	220	160	300
„ . .	1883	1400	50	70	220	140	300
„ . .	1884	1200	50	70	220	130	280
September .	1884	1200	50	70	220	120	200
April . .	1885	1200	50	70	220	—	200
„ . .	1886	1200	50	70	340	100	190
„ . .	1887	1100	50	70	340	90	180
„ . .	1888	1100	50	60	300	90	160
September .	1888	1200	50	60	300	85	160
April . .	1889	1300	45	60	250	95	160
September .	1889	1300	45	60	250	95	150
April. . .	1890	1300	45	60	250	95	150
September .	1890	1400	45	60	240	90	150
April . .	1891	1400	45	60	200	90	150
September .	1891	1400	45	60	200	90	140
April . .	1892	1300	45	60	200	85	135
September .	1892	1300	45	60	200	85	125
April . .	1893	1300	45	60	200	85	125
September .	1893	1300	45	60	200	85	130
April . .	1894	1300	45	60	200	95	140
September .	1894	1300	45	60	200	95	140
„ .	1895	1300	45	60	200	90	140
April . .	1896	1300	45	50	200	90	140
September .	1896	1300	45	50	200	85	140
April . .	1897	1300	45	50	200	80	140
„ . .	1898	1300	45	50	200	80	140
September .	1898	1300	45	50	200	80	140
April . .	1899	1500	45	50	200	80	130
September .	1899	1500	45	50	200	85	130
April . .	1900	1500	45	50	200	95	130
September .	1900	1500	45	50	200	95	130
April . .	1901	1500	45	50	200	100	140
September .	1901	1500	45	50	200	100	140
April . .	1902	1500	45	50	200	100	140
September .	1902	1500	45	50	200	100	130
Oktober .	1903	1500	45	50	200	100	130
April . .	1904	1500	50	60	200	100	130

Einfluß des wachs. Konkurrenz Solvay-Verfahrens

Düngerfabrikat.

Rückgang des Konsums der Lebl. Ind.

1888 Ausarbeitung des Kontaktverfahrens seitens der B.A.S.F.

Monat	Jahr	Ammonium chloratum pur. cryst. P.G.IV kg	Ammonium nitricum puriss. cryst. kg	Ammonium sulfuricum crud. Dztr.	Ammonium sulfuricum pur. kg	Anilinum purum kg
Januar . .	1861	115	1200	5700	400	—
„ . .	1862	115	1000	5700	360	3600
September .	1863	110	720	5000	360	1600
Januar . .	1865	95	480	4900	280	1400
September .	1866	90	460	4800	240	2400
Januar . .	1867	100	460	4800	240	2400
„ . .	1868	100	400	4800	240	2400
September .	1869	100	360	6200	230	600
April . .	1870	95	320	6200	220	440
September .	1871	120	320	5700	220	440
April . .	1872	115	340	5700	240	1200
Januar . .	1873	120	350	5400	210	1200
April . .	1874	130	340	5200	180	1500
Januar . .	1875	125	330	5300	170	1500
„ . .	1876	130	320	5200	180	1100
„ . .	1877	120	280	5800	170	1000
April . .	1878	120	260	5200	260	850
„ . .	1879	120	300	5200	260	800
September .	1880	115	300	5200	170	750
April . .	1881	115	300	5200	170	750
„ . .	1882	110	300	5200	170	750
„ . .	1883	110	280	5000	170	850
„ . .	1884	110	280	4200	150	800
September .	1884	110	260	4200	150	800
April . .	1885	110	260	4200	150	700
„ . .	1886	100	200	3600	220	500
„ . .	1887	90	200	3600	220	400
„ . .	1888	85	180	3400	110	320
September .	1888	85	180	3400	110	300
April . .	1889	85	175	3400	110	300
September .	1889	80	175	3400	110	300
April . .	1890	80	175	3400	110	325
September .	1890	80	175	3400	110	325
April . .	1891	80	175	3300	110	360
September .	1891	80	175	3300	110	360
April . .	1892	80	175	3300	100	360
September .	1892	80	175	3300	100	360
April . .	1893	75	165	3300	100	325
September .	1893	75	165	3800	100	300
April . .	1894	80	185	3800	100	300
September .	1894	80	185	4000	100	300
„ .	1895	85	185	4000	80	280
April . .	1896	80	185	4000	80	280
September .	1896	80	180	3200	80	280
April . .	1897	75	180	3200	80	375
„ . .	1898	65	175	2600	80	375
September .	1898	65	175	2500	80	375
April . .	1899	65	175	2500	80	200
September .	1899	70	175	3000	80	200
April . .	1900	80	175	3200	80	175
September .	1900	80	175	3200	80	175
April . .	1901	80	175	3200	80	175
September .	1901	80	175	3200	80	175
April . .	1902	80	175	3300	80	175
September .	1902	80	175	3300	80	175
Oktober .	1903	80	175	3600	75	175
April . .	1904	80	175	3600	75	175

Einfluß der stark zunehmenden Gasbeleuchtung.

Von jetzt an starker Einfluß der Kokereien mit Nebenprod.-Gewinnung

Einfluß der sinkenden Chilesalpeterpreise von 1891 an.

1. Krise der Landwirtschaft.

2. Stärkere Produktion der florierenden Eisenindust.

Monat	Jahr	Antifebrin kg	Antipyrin. 100 g	Benzol pur kg	Benzol aus Steinkohl. (90% Benz.) kg		Brom kg		Calcaria chlorata P.G. IV etc. Dztr.	
Januar	1861	—	—	—	240		1600		4200	
„	1862	—	—	—	350		2400		3900	
September	1863	—	—	—	320		1900		3600	Alkali-
Januar	1865	—	—	—	320		2200		3600	akte.
September	1866	—	—	—	340		3400		3900	
Januar	1867	—	—	—	350		2400	Einfluß	4000	
„	1868	—	—	—	340		1650	der Staß- furter	4000	
September	1869	—	—	—	350		1800	Bromge-	3600	
April	1870	—	—	—	340		1500	winnung.	3300	
September	1871	—	—	—	220		1200		4300	
April	1872	—	—	—	240		1500		4800	Vorüber-
Januar	1873	—	—	600	220		1300		4200	gehende amerik.
April	1874	—	—	500	150		1100	Einfluß	3600	Hausse.
Januar	1875	—	—	560	140		850	der amer.	3600	
„	1876	—	—	560	180		800	Kon- kurrenz.	3100	Einfluß
„	1877	—	—	550	180		800		3000	des
April	1878	—	—	500	170		700		2300	Weldon- verfahr.
„	1879	—	—	420	150		600		2200	
September	1880	—	—	400	160		600		2500	
April	1881	—	—	400	180		600		2400	
„	1882	—	—	400	170		550		2000	
„	1883	—	—	400	300		550		2000	
„	1884	—	—	500	220		500		3000	
September	1884	—	1200	500	220		480		3000	
April	1885	—	1200	500	200		500		2400	
„	1886	—	1200	460	150	Kokereien	500		2300	
„	1887	650	1200	460	140	beginnen auf	550		2600	Einfluß
„	1888	620	1200	375	140	Neben-	550		2600	der engl. Alkali-
September	1888	600	1200	370	140	produkte zu arbeit.	550		2600	vention.
April	1889	530	1200	370	140		550		2600	
September	1889	440	1200	320	140		550		2600	
April	1890	475	1200	300	160		550		2600	
September	1890	450	1200	300	160		550		2600	
April	1891	500	1200	300	160		550		2600	
September	1891	475	1200	300	160		550		2600	
April	1892	425	1200	280	160		450		2600	
September	1882	400	1200	280	150		450		2600	
April	1893	380	1200	200	150		600		2600	
September	1893	380	1200	180	140		600		2600	
April	1894	340	1200	160	125	Einfluß	600		2600	
September	1894	340	1200	120	100	der sog. Benzol-	600	Kon-	2600	
„	1895	300	1200	120	100	wäschen.	600	vention.	2500	Einfluß
April	1896	280	1200	120	100		600		2500	der elekt- rolyt.
September	1896	340	1200	150	100		600		2500	Chlor-
April	1897	380	1200	200	140		600		2400	fabrika-
„	1898	360	1200	180	100		600		1800	tion.
September	1898	320	250*)	Ablau- fen der	180	100	600		1900	
April	1899	300	235	betr. Patente.	120	100	600		2000	Konven-
September	1899	285	235		120	80	600		2000	tion Griesheim
April	1900	250	235		100	80	600		2200	Elektron
September	1900	240	235		100	75	600		2200	
April	1901	220	235		100	75	600		2200	
September	1901	200	235		100	75	600		2200	
April	1902	200	200		100	65	600		2300	
September	1902	200	225		90	65	600		2200	
Oktober	1903	200	225		85	65	600		2200	
April	1904	200	225		80	65	600		2200	

*) Sternmarke (Löwenmarke-Höchst teurer).

Monat	Jahr	Chininum sulfuricum			Choralum hydratum PG. kg		Choralum hydratum Dr. Liebeich kg	
Januar . . .	1861	neutr.	31 200		—		—	
„ . . .	1862	Zimmer	22 800		—		—	
September . .	1863	„	22 200		—		—	
Januar . . .	1865	Germanic	19 200		—		—	
September . .	1866	albiss. et puriss	16 500		—		—	
Januar . . .	1867		15 600		—		—	
„ . . .	1868		14 700		—		—	
September . .	1869		20 100		—		—	
April . . .	1870		20 400		2400		—	
September . .	1871		26 400		1500		—	
April . . .	1872		28 200		1040		—	
Januar . . .	1873		27 300		1040		—	
April . . .	1874		25 500		900		—	
Januar . . .	1875		22 500		850		—	
„ . . .	1876		20 800		820		1000	
„ . . .	1877		34 200		780		1000	
April . . .	1878		49 000		880		1050	
„ . . .	1879		43 000		820		1000	
September . .	1880		43 500		760		1000	
April . . .	1881		40 500		800		1000	
„ . . .	1882		31 500		820	Konvention bis 1890	1000	
„ . . .	1883	Zerfallen der Chinin-Koalition und erste künstl. Antipyretika.	25 000		820		1000	Konvention bis 1890
„ . . .	1884		19 500	Überangebot durch die neue indische Produktion.	840		1050	
September . .	1884		15 000		840		1050	
April . . .	1885		12 500		840		1050	
„ . . .	1886		9 600		840		1050	
„ . . .	1887		7 400		840		1050	
„ . . .	1888		6 200		840		1050	
September . .	1888		5 200		840		1050	
April . . .	1889		4 000		840		1050	
September . .	1889		4 300		840		1050	
April . . .	1900		4 900		840		1050	
September . .	1900		4 400		840		1050	
April . . .	1891	PG III	4 500		500		750	
September . .	1891		4 200		475		750	
April . . .	1892		4 100		380		640	
September . .	1892		3 600		340		600	
April . . .	1893		4 100		530	Konvention bis 1900	750	
September . .	1893		4 100		630		740	Konvention bis 1900
April . . .	1894		4 700		650		850	
September . .	1894		5 000		650		850	
„ . . .	1895		5 000		650		850	
April . . .	1896		5 000		650		850	
September . .	1896		4 300		650		850	
April . . .	1897		3 100		640		850	
„ . . .	1898		4 200		662		850	
September . .	1898		3 800		625		850	
April . . .	1899		5 700		625		850	
September . .	1899		5 000		625		850	
April . . .	1900		5 900		625		850	
September . .	1900	PG IV	6 300		625		850	
April . . .	1901		5 500		325		550	
September . .	1901		4 900		425		650	
April . . .	1902		5 100		390		600	
September . .	1902		3 900		375		575	
Oktober . .	1903		4 900		350		550	
April . . .	1904		4 400		400		600	

Monat	Jahr	Chloroformium				Indigo		
		Pur. PG kg	e. chloralo kg	e. chloralo Dr. Liebreich kg	med. Pictet kg		kg	
Januar . .	1861	740	—	—	—		2000	
„ . .	1862	700	—	—	—		2600	
September	1863	620	—	—	—		2400	
Januar .	1865	560	—	—	—		1900	
September	1866	620	—	—	—		1900	
Januar .	1867	620	—	—	—		1900	
„ . .	1868	600	—	—	—		1900	
September	1869	560	—	—	—	extra	2700	
April . .	1870	500	—	—	—	fein	2700	
September	1871	620	—	—	—		2700	
April . .	1872	600	—	—	—		2200	
Januar . .	1873	600	—	—	—		2200	
April . .	1874	600	—	—	—		2200	
Januar . .	1875	590	1400	—	—		2200	
„ . .	1876	520	1200	—	—		2200	
„ . .	1877	500	1150	—	—		2000	
April . .	1878	400	2040	—	—		2000	
„ . .	1879	380	2040	—	—		1900	
September	1880	420	1000	—	—		1900	
April . .	1881	380	1000	—	—		1900	
„ . .	1882	360	950	—	—		2200	
„ . .	1883	350	950	—	—		2200	
„ . .	1884	400	1150	—	—		2200	
September	1884	400	1150	—	—		2200	
April . .	1885	350	1150	—	—		2200	
„ . .	1886	320	1100	—	—		2200	
„ . .	1887	330	1100	—	—		1500	Verbesserte Extraktionsmethoden in Indien eingeführt.
„ . .	1888	340	1100	1350	—		1500	
September	1888	340	1100	1350	—		1500	
April . .	1889	380	1100	1350	—	Bengal	1500	
September	1889	380	1100	1350	—	„	1500	
April . .	1890	380	1100	1350	—	„	1500	
September	1890	385	1100	1350	—	„	1500	
April . .	1891	350	1050	1350	—	„	1500	
September	1891	330	1000	1350	1750	„	1500	
April . .	1892	300	800	1350	1750	„	1400	
September	1892	280	800	1350	1750	„	1400	
April . .	1893	290	800	1200	1500	„	2000	
September .	1893	300	800	1150	1500	„	2000	
April . .	1894	275	800	1150	1500	„	2000	
September	1894	260	800	1150	1400	„	2000	
„ .	1895	250	800	1100	1350	„	1900	
April . .	1896	240	750	1000	1350	„	1700	
September	1896	240	725	1000	1350	„	1700	
April . .	1897	240	700	1000	1300	„	1700	
„ . .	1898	220	700	1000	1250	„	1700	Reduktion der Preise beeinflußt durch den künstl. Indigo.
September	1898	225	700	1000	1250	„	1700	
April . .	1899	225	700	1000	1250	„	1700	
September	1899	225	700	1000	1250	„	1300	
April . .	1900	225	700	1000	1250	„	1200	
September	1900	225	700	1000	1250	„	1200	
April . .	1901	235	650	1000	1250	„	1200	
September	1901	235	650	1000	1250	„	1200	
April . .	1902	225	650	1000	1250	„	1200	
September	1902	225	650	1000	1250	„	1200	
Oktober .	1903	225	650	1000	1250	„	1200	
April . .	1904	225	650	1000	1250	„		

Monat	Jahr	Jodoform kg	Jodum resubl. PG kg		Kali causticum s. Kal. hydric. fusum in bac. kg		Kalium carbonic. Germanic. Ia PG IV. etc. Dztr.		pur. GP kg
Januar . .	1861	24 000	2 400		—	540	—		440
„ . .	1862	22 800	2 100		—	540	—		440
September .	1863	21 600	2 000		—	540	—		400
Januar . .	1865	18 000	2 400		—	420	—		380
Sehtember .	1866	18 000	4 200		—	400	9000		360
Januar . .	1867	19 200	4 000		—	400	9400		360
„ . .	1868	18 000	3 600	Chilen.	—	380	8400		310
September .	1869	12 000	3 600	Jod	—	360	8000		240
April . . .	1870	10 800	3 500		—	360	7800		220
September .	1871	19 200	9 000		—	340	8200		230
April . . .	1872	20 400	10 200	Börsen-	—	340	8400		240
Januar . .	1873	18 000	7 800	hausse	—	350	8400		240
April . . .	1874	10 800	4 700		—	320	8000		210
Januar . .	1875	8 000	3 100		—	320	7600		220
„ . .	1876	6 500	2 600		—	300	7600		210
„ . .	1877	5 600	2 300	Kon- kurrenz der	—	270	6800		200
April . . .	1878	7 000	3 800	Green-	—	220	6500	Staß-	180
„ . .	1879	7 800	4 600	bank-	—	220	5400	furter	160
September .	1880	5 600	3 200	Comp.	—	220	5200	Kon- kurrenz	150
April . . .	1881	4 000	2 500		—	220	5000		140
„ . . .	1882	3 000	2 150		—	220	6000		140
„ . . .	1883	2 300	1 650		—	220	6000		140
„ . . .	1884	2 000	1 550		—	210	5800		140
September .	1884	2 000	1 550		—	200	5700		140
April . . .	1885	4 000	3 500		—	180	5600		130
„ . . .	1886	3 800	3 300		—	180	5000		120
„ . . .	1887	3 800	3 500		—	180	5100		100
, . . .	1888	3 750	3 450		—	175	5200		110
September .	1888	3 750	3 400		—	175	5200		110
April . . .	1889	3 850	3 400		—	175	4800		110
September .	1889	3 850	3 400		—	175	5000		110
April . . .	1890	3 850	3 400		—	175	5300		110
September .	1890	3 850	3 400		—	175	5400		110
April . . .	1891	3 850	3 400		—	175	5200		110
September .	1891	3 850	3 400		—	175	5200		110
April . . .	1892	3 850	3 500		—	170	5200		100
September .	1892	3 850	3 500		—	170	5200		100
April . . .	1893	3 850	3 500		—	170	5200		100
September .	1883	3 850	3 500		— Ausbil-	170	5200		100
April . . .	1894	3 850	3 500		— dung	160	5200		100
September .	1894	3 850	3 400		— d. elek-	160	5200		95
„ .	1895	3 850	3 400		— trolyt.	160	5000		95
April . . .	1896	3 850	3 400		— Ver-	150	5000		95
September .	1896	4 000	3 400		— fahrens	150	5000		95
April . . .	1897	4 000	3 400		—	150	5000		95
„ . . .	1898	3 500	2 900		—	155	4800		95
September .	1898	3 500	2 900		—	155	4500		95
April . . .	1899	3 500	2 900		—	155	4500		95
September .	1899	3 500	2 900		—	155	4500		95
April . . .	1900	3 500	2 900		—	170	4800		100
September .	1900	3 400	2 750	Japan.	—	170	5400		110
April . . .	1901	3 100	2 450	Kon-	—	185	5400		110
September .	1901	3 100	2 450	kurr.	—	170	5400		110
April . . .	1902	3 100	2 450		—	170	5000		110
September .	1902	3 100	2 450		—	160	5000		110
Oktober . .	1903	3 100	2 450		—	160	5200		100
April . . .	1904	3 650	2 950	Russ.jap. Krieg	—	160	5200		100

Monat	Jahr	Kalium chloratum pur. kg	Kalium chloric cryst. kg		Kalium chloric pur. PG IV etc. kg		Kalium nitricum raff. Dztr.	Kalium nitricum pur. P. G. IV etc. kg
Januar . .	1861	240	—		560		10 400	—
„ . .	1862	240	—		520		11 100	—
September .	1863	220	—		480		9 400	—
Januar . .	1865	190	—		480		9 300	160
September .	1866	190	—		520		7 400	160
Januar . .	1867	180	—		500		7 200	160
„ . .	1868	165	—		480		6 300	120
September .	1869	150	—		440		7 800	110
April . .	1870	150	—		420		7 800	110
September .	1871	140	—		540		8 100	130
April . .	1872	140	—		560		8 800	140
Januar . .	1873	130	420		580		8 400	140
April . .	1874	120	320		440	Einfluß	7 500	130
Januar . .	1875	120	240	Einfluß	390	der bill.	7 400	130
„ . .	1876	120	220	der bill.	380	Staß-	6 800	130
„ . .	1877	110	230	Staß-	350	furter	6 200	130
April . .	1878	90	190	furter	280	Kali-	6 600	110
„ . .	1879	90	150	Kali-	220	salze.	5 800	100
September .	1880	85	170	salze.	230		6 200	110
April . .	1881	85	170		230		6 500	110
„ . .	1882	90	150	Einfluß	220	Einfluß	6 300	110
„ . .	1883	90	135	des bill.	290	des bill.	5 700	100
„ . .	1884	90	150	Deacon-	200	Deacon-	6 000	100
September .	1884	90	140	ver-	200	ver-	6 000	100
April . .	1885	90	140	fahrens.	190	fahrens.	5 800	100
„ . .	1886	90	145		190		5 800	100
„ . .	1887	90	140		190		5 800	100
„ . .	1888	85	140		175		5 800	100
September .	1888	85	135		175		5 800	100
April . .	1889	85	130		170		5 800	100
September .	1889	85	115		155		5 800	100
April . .	1890	85	115		155		5 800	100
September .	1890	85	115		155		5 800	100
April . .	1891	80	130		160		5 800	100
September .	1891	80	125		160		5 800	95
April . .	1892	80	140		175		6 000	95
September .	1892	80	150		185		6 000	95
April . .	1893	80	190		225		6 000	90
September .	1893	80	180		200		6 000	85
April . .	1894	80	170		200		6 000	85
September .	1894	80	140		165		6 000	85
„ .	1895	80	115	Einfluß	130	Einfluß	5 600	85
April . .	1896	80	110	der	125	der	5 600	85
September .	1896	80	110	Elek-	125	Elektro-	5 600	85
April . .	1897	80	110	trolyse.	120	lyse.	5 600	85
April . .	1898	80	90		100		5 200	75
September .	1898	80	90		100		5 000	75
April . .	1899	80	90		100		5 000	75
September .	1899	80	90		100		5 000	75
April . .	1900	80	100		110		5 000	80
September .	1900	80	100		115		5 100	80
April . .	1901	80	100		115		5 100	80
September .	1901	80	90		115		5 200	80
April . .	1902	80	85		110		5 300	80
September .	1902	80	80		110		5 300	80
Oktober . .	1903	80	75		100		5 500	80
April . .	1904	80	75		95		5 500	80

Monat	Jahr	Liquor Amm. caustici 0,960 sp. Gew. kg	Natrium carbonicum							
			cryst. Dztr.		cryst. pur. PG kg	calcinat. 90 % Dztr.		98 bis 100 % (Ammoniak-soda) Dztr.	sicc. pur. PG kg
Januar . .	1861	3400	2200		110	4200		—	—
„ . .	1852	3400	2200		110	4200		—	—
September	1863	3300	2200		90	4200		—	—
Januar . .	1865	3200	2200		90	4200		—	400
September	1866	3200	2200	Solvays	90	4700		—	390
Januar . .	1867	3200	2200	Amer. Soda	90	4700		—	390
„ . .	1868	3000	2200	kommt	90	4700		—	400
September	1869	4200	1900	auf den	90	5600		—	360
April . .	1870	4600	1800	Markt.	80	4200		—	240
September	1871	4800	2200		80	3800		—	190
April . .	1872	4400	2700	Hausse	90	4000		—	190
Januar . .	1873	4500	2600	infolge	80	4400		—	180
April . .	1874	4200	2120	von	75	4000		—	170
Januar . .	1875	4300	2050	Börsen-	75	4000		—	170
„ . .	1876	3800	1900	treibe-	60	4000		—	250
„ . .	1877	3800	1800	reien.	55	3700		4400	250
April . .	1878	4200	1500	Solvays	50	3200	Solvays	3700	250
„ . .	1879	4800	1400	Kon-	50	2700	Kon-	2700	250
September	1880	4200	1500	kurr.	50	2700	kurr.	2800	180
April . .	1881	4000	1500		50	2500		2600	180
„ . .	1882	3600	1400	Kon-	45	2100		2400	180
„ . .	1883	3600	1400	kurr. der	45	2100		2000	180
„ . .	1884	3600	1200	Rio	45	2100		2000	180
September	1884	3600	1200	Tinto	45	2000		1800	160
April . .	1885	3200	1200	Comp.	45	2000		1800	160
„ . .	1886	2300	950	Solvay	45	1900		1500	150
„ . .	1887	2400	850	produz.	45	1700		1400	140
„ . .	1888	2800	800	Kristall-	45	1700		1400	135
September	1888	2800	800	soda.	45	1700		1400	135
April . .	1889	2800	800		45	1700		1300	130
September	1889	2800	800		45	1700		1400	130
April . .	1890	2500	900		45	1800		1500	130
September	1890	2400	950		45	1800		1500	130
April . .	1891	2500	950		45	1850		1600	120
September	1891	2400	950		40	1850		1650	100
April . .	1892	2200	1100		35	1900		1750	100
September	1892	2200	1200		35	1900		1750	100
April . .	1893	2200	1200		35	1900		1750	90
September	1893	2300	1200		35	1900		1750	90
April . .	1894	2700	1200		30	1900		1750	85
September	1894	2800	1200		25	1900		1750	75
„	1895	2600	1200		25	1900		1600	75
April . .	1896	2600	1000		25	1900		1600	75
September	1896	2500	1000		25	1900		1600	70
April . .	1897	2300	1000		25	1900		1600	70
„ . .	1898	2300	1000		25	1900		1500	70
September	1898	2300	1000		25	1900		1500	70
April . .	1899	2300	1000		25	1900		1500	70
September	1899	2400	1000		25	1900		1500	70
April . .	1900	2500	1000		25	1900		1500	70
September	1900	2500	1050		25	1950		1600	70
April . .	1901	2500	1050		25	1950		1600	70
September	1901	2400	1050		25	1950		1600	70
April . .	1902	2400	1050		25	1950		1600	70
September	1902	2400	1050		25	1950		1600	70
Oktober .	1903	2500	1000		25	1950		1600	70
April . .	1904	2500	1000		25	1750		1500	60

Monat	Jahr	(Natrium caustic) Liquor natri caustici pur. PG kg		Natrium nitricum pur. PG kg	Paral-dehydum	Phen-acetinum		Phosphorus		
						Gehe	Bayer	PG kg		amor-phus kg
Januar . .	1861	—		—	—	—	—	700		1120
„ . .	1862	—		260	—	—	—	650		1120
September .	1863	—		240	—	—	—	680		1120
Januar . .	1865	—		140	—	—	—	520	Österr.	1040
September .	1866	—		140	—	—	—	500	Kon-kurr.	1000
Januar . .	1867	—		140	—	—	—	500	bis	1000
„ . .	1868	—		110	—	—	—	500	1878	1000
September .	1869	—		110	—	—	—	520		1000
April . . .	1870	—		105	—	—	—	500		1000
September .	1871	—		105	—	—	—	520		1000
April . . .	1872	—		105	—	—	—	600		1040
Januar . .	1873	—		105	—	—	—	680		1060
April . . .	1874	—		100	—	—	—	800		1240
Januar . .	1875	—		110	—	—	—	800		1200
„ . .	1876	—		100	—	—	—	740		1150
„ . .	1877	—		100	—	—	—	720		1100
April . . .	1878	210		100	—	—	—	700		1100
„ . . .	1879	210		90	—	—	—	580	Phos-	840
September .	1880	210		100	—	—	—	520	phor aus Alger.	720
April . . .	1881	210		100	—	—	—	500	Mineral-	700
„ . . .	1882	210	Konkurr.	100	—	—	—	520	phos-phaten	750
„ . . .	1883	120	d. Lebl. Soda-	100	10 000	—	—	570	kommt	820
„ . . .	1884	120	fabr. unter-	100	2 500	—	—	570	auf.	820
September .	1884	120	einander	100	2 000	—	—	370		820
April . . .	1885	120		100	2 000	—	—	570		820
„ . . .	1886	100	Solvays	100	2 000	—	—	570		820
„ . . .	1887	80	Ätz-	100	1 000	—	—	550		800
„ . . .	1888	80	natron kommt	95	1 200	—	10 000	550		800
September .	1888	80	auf den	95	1 200	—	10 000	550		800
April . . .	1889	80	Markt	95	1 200	—	10 000	500		760
September .	1889	80		95	1 200	—	10 000	500		760
April . . .	1890	80		95	1 200	—	8 000	500		740
September .	1890	70		95	1 200	—	7 500	480	Russ.	700
April . . .	1891	70		95	1 150	—	5 400	450	Kon-kurrenz.	660
September .	1891	70		95	1 100	—	5 400	425		600
April . . .	1892	65	Aus-	90	1 100	—	5 000	600	Konven-	760
September .	1892	65	bildung	85	1 200	—	5 000	600	tion bis	760
April . . .	1893	65	des elektro-	85	1 100	—	4 600	600	1894.	760
September .	1893	65	lyt. Ver-	80	1 100	—	4 000	600		760
April . . .	1894	65	fahrens	80	1 050	—	3 750	600		760
September .	1894	65		80	1 000	—	2 850	575		720
„ .	1895	65		80	1 000	—	1 100	575		720
April . . .	1896	65		75	1 000	—	1 600	575		720
September .	1896	60		75	1 000	—	1 600	550	Elektro-	700
April . . .	1897	60		75	1 000	—	1 250	550	chem.	700
„ . . .	1898	55		75	1 000	—	1 200	500	fabriz.	625
September .	1898	55		75	1 000	1050	1 200	500	P. kommt	625
April . . .	1899	55		75	1 000	1050	1 200	500	auf	600
September .	1899	55		75	1 000	1050	1 200	475		600
April . . .	1900	55		75	1 000	1350	1 675	400		550
September .	1900	55		75	1 000	1450	1 675	400		550
April . . .	1901	55		75	950	1225	1 375	400		550
September .	1901	55		75	950	1225	1 375	350		500
April . . .	1902	55		75	750	1250	1 375	350		500
September .	1902	55		75	750	1375	1 375	350		500
Oktober . .	1903	55		75	650	850	850	400		550
April . . .	1904	55		75	600	850	850	400		550

Quellenangabe.

Außer der an Ort und Stelle angegebenen Literatur wurden bei der Abfassung vorliegender Arbeit folgende Quellen benutzt.

E. v. Meyer, Geschichte der Chemie.

Chr. Heinzerling, Abriß der chem. Technologie mit besonderer Rücksicht auf Statistik und Preisverhältnisse.

Ost, Lehrbuch der chem. Technologie.

J. Schmidt, Über die praktische Bedeutung chemischer Arbeit.

Witt, Katalog der Sammelausstellung der deutsch. chem. Industrie in Paris 1900.

Wichelhaus, Wirtschaftliche Bedeutung chemischer Arbeit.

Keppeler, Chemisches auf der Weltausstellung in Paris, Stuttgart 1901.

Muspratts Enzyklopädie der gesamten chem. Industrie. Herausgeg. von Stohmann.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Ant. Kämpfe, Buchdruckerei, Jena.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY
BERKELEY

Return to desk from which borrowed.
This book is DUE on the last date stamped below.

Oct 1 '48 ET

14 Jan '58 MH

REC'D LD

JUN 16 1960

30 May '62 WA

REC'D LD

MAY 27 1962

SEP 4 1979

REC. CIR. SEP 4 '79

LD 21-100m-9,'47(A5702s16)476

YC 94396